

**NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
ZUR STRUKTUR VON (OLEFIN)EISEN-,
-RUTHENIUM- UND -OSMIUMCARBONYL-KOMPLEXEN**

H,H-, C,H- und C,C-Kopplungskonstanten

INAUGURAL-DISSERTATION

**ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE**

**VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II
DER UNIVERSITÄT ZÜRICH**

**VON
SUSANNE BRIGITTE ZOBL-RUH
VON RÜSCHLIKON ZH**

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. W. VON PHILIPSBORN

1982

**ZÜRICH 1981
ZENTRALSTELLE DER STUDENTENSCHAFT**

**NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
ZUR STRUKTUR VON (OLEFIN)EISEN-,
-RUTHENIUM- UND -OSMIUMCARBONYL-KOMPLEXEN**

H,H-, C,H- und C,C-Kopplungskonstanten

INAUGURAL-DISSERTATION

**ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE**

**VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II
DER UNIVERSITÄT ZÜRICH**

**VON
SUSANNE BRIGITTE ZOBL-RUH
VON RÜSCHLIKON ZH**

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. W. VON PHILIPSBORN

**ZÜRICH 1981
ZENTRALSTELLE DER STUDENTENSCHAFT**

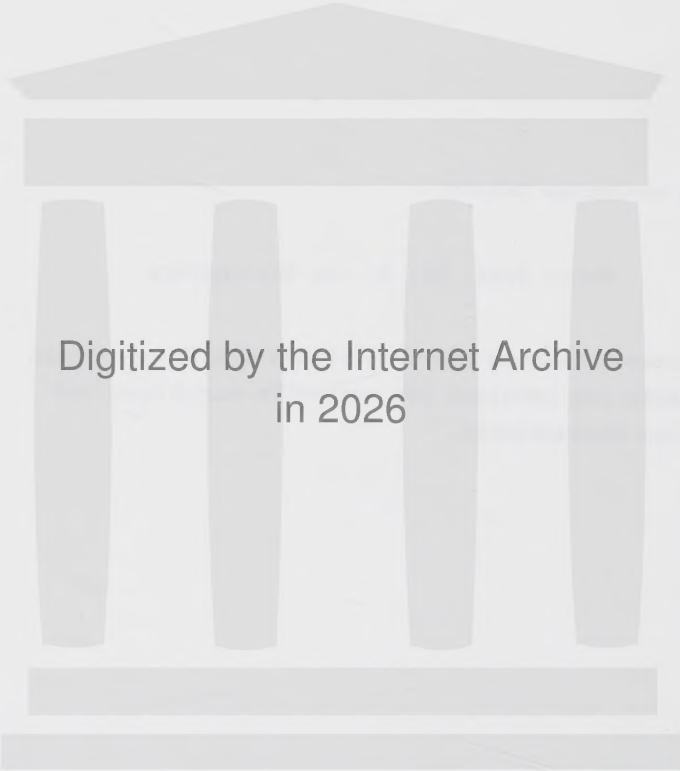


Meinen Eltern
und Manfred

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden
ist, danke ich herzlich für wertvolle Anregungen und
kritische Diskussionen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	9
2.	H- UND C-VERSCHIEBUNGEN, H,H- und C,H-KOPPLUNGSKONSTANTEN VON (OLEFIN)METALL-CARBONYLEN	16
2.1	Komplexe vom η^4 -Typ	16
2.1.1	Vergleich der (η^4 -1,3-Butadien)tricarbonyl-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium	16
2.1.2	η^4 -Typ-Komplexe mit substituierten Dien-Liganden	29
2.1.2a	Methylsubstituierte Butadien-Liganden	29
2.1.2b	η^4 -Cyclodien- und η^4 -Dimethyldicycloalken-Komplexe	31
2.1.2c	η^4 -Dien-Komplexe mit O-Substituenten	34
2.1.3a	Bis(η^4 -1,3-Butadien)monocarbonyleisen	41
2.1.3b	Tricarbonyl(η^4 -trimethylenmethan)eisen	43
2.2	η^3 -Allyl-Komplexe	48
2.3	Tetracarbonyleisen und -ruthenium-Komplexe von η^2 -Liganden	59
2.4	Apparativer Teil	
3.	C,C-KOPPLUNGSKONSTANTEN	66
3.1	$^1J(C,C)$ -Kopplung und C,C-Bindung	66
3.2	C,C-Kopplungskonstanten in (Olefin)metallcarbonylen	67
3.2.1	η^4 -Komplexe	68
3.2.1a	Butadien- und Pentadien-Komplexe	68
3.2.1b	η^4 -Cyclodien- und η^4 -Dimethyldicycloalken-Komplexe	73
3.2.1c	η^4 -Komplexe mit O-Substituenten	74
3.2.1d	Bis(η^4 -1,3-Butadien)monocarbonyleisen	81
3.2.1e	Tricarbonyl(trimethylenmethan)eisen	81

3.2.2	η^3 -Komplexe	86
3.2.3	η^2 -Komplexe	92
3.2.4	Zusammenfassung	95
3.3	Messung der C,C-Kopplungskonstanten, Experimentelle Techniken und Probleme	96
3.3.1	"Block Averaging"	96
3.3.2	"Double Precision"	97
3.3.3	"Pulse Sequence" DQBAX	100
4.	WEITERE UNTERSUCHUNGEN AN (η^4 -1,3-BUTADIEN) TRICARBONYLEISEN, -RUTHENIUM UND -OSMIUM	105
4.1	Der Carbonylgruppenaustausch	105
4.2	Spin-Gitter-Relaxation der ^{13}C -Kerne von (Butadien)tricarbonylmetall-Komplexen	109
4.2.1	Anwendung der T1-Werte für die Messtechnik	109
4.2.2	T1- und NOE-Werte des Butadien-Liganden	111
4.2.3	T1- und NOE-Werte der Carbonyl-C-Atome. Diskussion der Relaxationsmechanismen	114
4.2.4	Experimenteller Teil der Spin-Gitter- Relaxations-Messungen	121
5.	SYNTHESEN	124
6.	LITERATURVERZEICHNIS	129

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die metallorganischen Komplexe sind durch ihre Vielfalt an Strukturen und Koordinationstypen für spektroskopische Studien besonders interessante Verbindungen. Zur Strukturaufklärung wird häufig eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie ergibt Verknüpfung und Lage der Atome. Elektronendiffraktionsstudien liefern ebenfalls Bindungslängen und Bindungswinkel. Bei beiden Methoden erhält man die Koordinaten von Wasserstoffatomen nur mit zusätzlichem rechnerischem Aufwand, und sie werden deshalb oft nicht bestimmt.

Eine Gruppe gut untersuchter Verbindungen stellen die (Dien)tricarbylonisen-Komplexe dar. Die Infrarot-Spektroskopie erlaubt in diesen Fällen Rückschlüsse auf die Olefin-Akzeptor-Eigenschaften, da die CO-Streckfrequenzen empfindlich sind auf das Ausmass der Back-Donation Metall $\rightarrow$ Carbonylgruppe. Mit der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) lässt sich das Ausmass der Störung der Ligand π -MOs durch die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit abschätzen. Die Hochenergie-PES ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ergibt die Elektronendichte-Verteilung in Molekülen. Detaillierte Kernresonanz-Studien des erwähnten Komplextyps zeigen, dass sich die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Struktur [1][2], Dynamik [1] und Reaktivität [2] ausgezeichnet eignet. H- und C-Kernresonanz-Daten aus hochaufgelösten Spektren erlauben verfeinerte Aussagen über Struktur, einschliesslich der H-Atome, Bindungscharakter und Hybridisierungszustände der metallorganischen Komplexe [1][3][4]. Ausgehend von diesen Arbeiten sollte eine Erweiterung in drei Richtungen erfolgen:

- Austausch des Zentralatoms innerhalb der gleichen Gruppe des Periodensystems;

- Koordination von Liganden mit elektronegativen Substituenten anstelle der reinen Kohlenwasserstoffe;
- Ersatz des η^4 -Dien-Systems durch η^3 -Allyl- oder η^2 -En-Liganden.

Mit diesen Erweiterungen stellen sich viele Fragen, die mit den zu ermittelnden NMR-spektroskopischen Parametern zu beantworten sind:

- H- und C-Verschiebungen
- H,H-Kernspin-Kopplungen
- C,H-Kernspin-Kopplungen
- C,C-Kernspin-Kopplungen
- Spin-Gitter-Relaxationszeiten
- Kinetische Parameter

Die Bedeutung dieser Grössen wird im folgenden kurz vorgestellt:

Die am längsten bekannten und am einfachsten zu bestimmen- den Parameter sind die H- und C-Verschiebungen. Die Deutung dieser Werte in metallorganischen Verbindungen ist jedoch umstritten, zumindest aber schwierig¹⁾

Die Strukturabhängigkeit der geminalen und der vicinalen H,H-Kopplungen in organischen Molekülen ist sehr gut bekannt. Zu berücksichtigen ist, dass in den komplexierten Olefinen die Absolutwerte der Kopplungen als Ausdruck der veränderten elektronischen Verhältnisse kleiner sind als in den freien Kohlenwasserstoffen. Als wichtiger Indikator für die Hybridisierung an terminalen Methylengruppen hat sich das Vorzeichen der geminalen H,H-Kopplung erwiesen

¹⁾ Eine ausführliche Diskussion der möglichen Einflüsse ist in der Dissertation Bachmann [1] zu finden.

[1][3][4]. Mit Doppelresonanz-Experimenten kann dieses ermittelt werden.

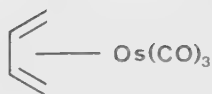
Von den C,H-Kopplungskonstanten zeigen die vicinalen Kopplungen eine ähnliche Abhängigkeit wie die entsprechenden H,H-Kopplungen. Bekannt sind zudem die deutlichen Einflüsse der Hybridisierung und der Substituenten-Elektro-negativität auf ^1J -Kopplungen [5].

Die instrumentellen Fortschritte der letzten Jahre haben nun auch die Messung von C,C-Kopplungen in Verbindungen mit natürlicher Isotopenverteilung ermöglicht. Die ^1J -Kopplungen enthalten Informationen über den Hybridisierungscharakter der C-Atome und die C,C-Bindungsordnungen in den organischen Liganden. Mit Daten, die aus Röntgenstrukturanalysen herangezogen werden, können jeweils strukturelle Einflüsse auf die $^1\text{J}(\text{C,C})$ -Kopplung berücksichtigt werden. Die $^1\text{J}(\text{C,C})$ -Werte zeigen die gleichen Abhängigkeiten wie $^1\text{J}(\text{C,H})$ -Kopplungen und sind zusätzlich noch stark durch die Bindungslänge beeinflussbar [6].

Ueber das dynamische Verhalten der Metallkomplexe geben die Spin-Gitter-Relaxationszeiten und die Temperatur-Abhängigkeit des Carbonylgruppen-Austauschs Aufschluss.

Mit dieser Vielfalt an Messgrößen werden sodann die folgenden Probleme bearbeitet:

- Wie beeinflusst das Zentralatom die strukturellen, sterischen und elektronischen Verhältnisse der olefinischen Liganden? Es wird auch erwartet, dass Beweglichkeit und Carbonylrotation durch den Metallaustausch verändert werden. Um diese Untersuchungen systematisch an einer Reihe homologer Komplexe durchführen zu können, war u.a. die Synthese des Osmiumkomplexes 1 nötig. (Die beiden andern Verbindungen 2 und 3 waren bereits bekannt [3][7].)



1



2



3

- Werden Spin-Kopplungen und chemische Verschiebungen durch Substituenten in Komplexen in gleicher Richtung beeinflusst, wie dies in unkomplexierten Verbindungen geschieht?
- Die Aussagekraft der C,C-Kopplungen lässt sich an einer Reihe komplexierter substituierter Olefine testen. Die Trends werden in Kombination mit strukturanalytischen Ergebnissen (Röntgenstrukturanalysen, MO-Rechnungen, etc.) und mit C,C-Daten von organischen Verbindungen ermittelt und gedeutet.
- Von den H,H, C,H und vor allem von den C,C-Kopplungen wird erwartet, dass sie entscheiden helfen, ob die vorerst rein formale Einteilung in η^2 -, η^3 - und η^4 -Olefinmetallcarbonyle einem tatsächlichen Unterschied zwischen diesen Bindungstypen entspricht.

Die verwendete Nomenklatur basiert auf den von Cotton [8] vorgeschlagenen IUPAC-Regeln. Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Komplexe erfüllen alle die 18-Elektronen-Regel [9].

Die Anzahl der gebundenen C-Atome von olefinischen Liganden werden durch den hochgestellten Index n über dem "hapto"-Symbol η angegeben. Die C-Atom-Numerierung kann dem hapto vorgestellt werden. Nachher folgt der systematische Name des Olefins. Jedes C-Atom nimmt formal mit einem Elektron an der Bindung zum Zentralatom teil.

Andere Liganden, wie Kohlenmonoxid, Halogenide, Hydrid, Amine, Carbene, usw., tragen mit zwei Elektronen zur Koordinationssphäre des Metalles bei.

Um die bearbeiteten Komplexe zu ordnen, wurde eine formale Einteilung in die folgenden Typen vorgenommen:

Allgemeine Formel:

Beispiel und systematischer Name:

η^4 -Typ: $(1-4-\eta^4-1,3\text{-Dien})\text{M}(\text{CO})_3$



$(\eta^4-1,3\text{-Butadien})\text{tricar-}$
 bonylisen (3)

η^3 -Typ: $(1-3-\eta^3\text{-Allyl})\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$



$(\eta^3\text{-Allyl})\text{bromotricarbonyl-}$
 eisen (4)

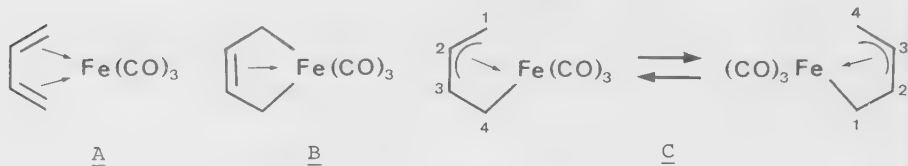
η^2 -Typ: $(1-2-\eta^2\text{-En})\text{M}(\text{CO})_4$



$(\eta^2\text{-Acrolein})\text{tetracar-}$
 bonylisen (5)

Die Unterteilung in diese drei Typen wirft die Frage auf, ob mit Hilfe der NMR-Spektroskopie der Einfluss des Koordinationstyps z.B. auf die Hybridisierung der terminalen Methylengruppe oder die Bindungsordnung der koordinierten Doppelbindung beurteilt werden kann. Dieses Problem hängt eng zusammen mit den Modellvorstellungen, die zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in Olefin-Metall-Komplexen vorge-

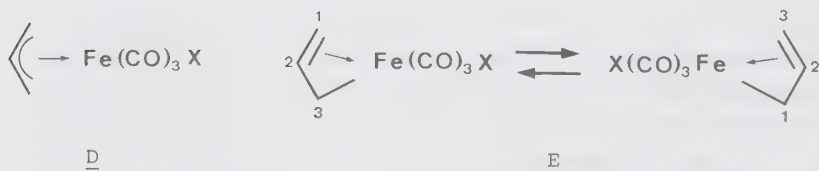
schlagen wurden. Für die Komplexe des η^4 -Typs wurden die folgenden Struktur-Beschreibungen verwendet [10][2]:



Die drei Strukturen unterscheiden sich durch die Art der Koordinationen. In A ist das Eisen fünffach koordiniert. Die Butadien-Metall-Bindung wird durch eine zweifache η^2 - π -Wechselwirkung dargestellt. Die Bindungen zur sechsfach koordinierten, metallocyclischen Form B sind als zweimal η^1 - σ - (Einelektronen-Donorligand) und als η^2 - π -Wechselwirkung beschrieben. Im asymmetrischen Strukturmodell C erfolgt zwischen den beiden Gleichgewichtsstrukturen eine sehr rasche Racemisierung. Der Butadien-Ligand ist (η^1, η^3 - σ - π -allyl) an das fünffach koordinierte Eisenatom gebunden.

Mit der Ausdehnung der Untersuchungen vom η^4 -Typ zu den Substrukturen in A bis C, den η^3 - und den η^2 -Typen, sollten die nötigen Vergleichsdaten vorliegen, um die Formen A bis C ins rechte Licht rücken zu können. Die η^3 - und die η^2 -Typen lassen sich mit dem gleichen Recht wie die η^4 -Komplexe verschiedenartig formulieren:

η^3 -Typ:



η^2 -Typ:



F



G

Im Bewusstsein, dass diese Strukturbeschreibungen vom theoretischen Standpunkt der Bindungslehre sehr simplifiziert sind, soll mit dem experimentellen NMR-Material dem metallorganischen Praktiker eine anschauliche Interpretation ermöglicht werden.

2. H- UND C-VERSCHIEBUNGEN, H,H- UND C,H-KOPPLUNGSKONSTANTEN VON (OLEFIN)METALLCARBONYLEN

2.1 Komplexe vom η^4 -Typ

2.1.1 Vergleich der (η^4 -1,3-Butadien)tricarbonyl-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium

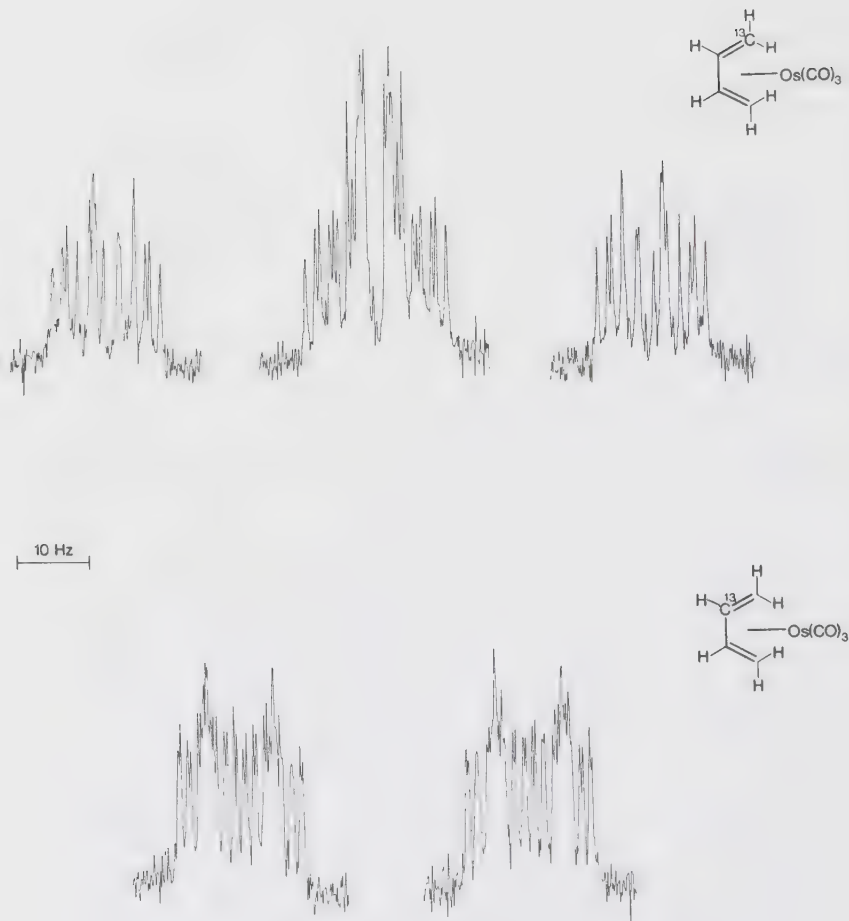
Dieses Kapitel ist Gegenstand zweier Publikationen [3][4].

Nachdem mit Hilfe der Kopplungskonstanten aus hochaufgelösten NMR-Spektren gezeigt worden ist, dass zwischen den Butadien-Komplexen von Eisen und Ruthenium [3] einige strukturelle Unterschiede bestehen, sollten diese Veränderungen auch noch am analogen Komplex mit dem dritten Metall dieser Gruppe des Periodensystems studiert werden. Bis heute sind erst sehr wenige mononukleare Dien-Osmiumcarbonyle bekannt ((2,3-Dimethylbutadien) $\text{Os}(\text{CO})_3$ [11], (Cyclohexadien) $\text{Os}(\text{CO})_3$ [12], (Tetraphenylcyclopentadienon) $\text{Os}(\text{CO})_3$ [13] und (Cyclooctatetraen) $\text{Os}(\text{CO})_3$ [14]). Das käufliche Osmiumcarbonyl ist eine Clusterverbindung der Summenformel $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (vom Eisen sind auch $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhältlich). Thermische Reaktionen von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit 1,3-Dienen ergeben di- oder trinukleare Cluster-Verbindungen [15][16] und in sehr geringen Ausbeuten mononukleare Komplexe [11]. Photochemisch wurden der Cyclohexadien- und der Cyclooctatetraen-Komplex hergestellt, doch dauerte die Photolyse wegen der Schwerlöslichkeit des Osmiumcarbonyls mehrere Tage [12]. Die photochemische Umsetzung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit 1,3-Butadien wurde deshalb bei 80° C ausgeführt und konnte auf vier Stunden verkürzt werden; Synthese und Charakterisierung von (Butadien) $\text{Os}(\text{CO})_3$ (1) sind ausführlich im Kapitel 5 beschrieben.

Das H-NMR-Spektrum von 1 wurde als AA'MM'XX'-System

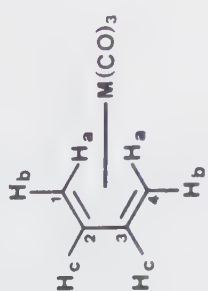
analysiert, wie das bei den Eisen- [1] und Ruthenium-Komplexen [17][3] beschrieben worden ist. Iterative Computer-Simulation (LAOCOON-III) auf 152 experimentellen Linien ergaben die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten chemischen Verschiebungen und H,H-Kopplungskonstanten. Die H-gekoppelten C-NMR-Spektren der C1 und C2 Isotopomere sind in Figur 1 abgebildet. Obwohl der Komplex 1 in Lösung bei Raumtemperatur nicht sehr stabil ist, konnte doch durch geeignete Probenvorbereitung das abgebildete, hochaufgelöste Spektrum in 45 Stunden akkumuliert werden. Das Spektrum des C2 Isotopomeren zeigt 61 der 64 berechneten Uebergänge, welche alle ungefähr die Intensität 1 haben. Das Spektrum dieses Isotopomeren ist, wie dasjenige des Eisen- und des Ruthenium-Komplexes, von erster Ordnung, sodass die Kopplungen direkt abgelesen werden können. Da die kleinste Kopplung $J(2,1a) = 0.34$ Hz etwas grösser ist als diejenige von 2 und 3 - sie konnte dank der guten Magnetfeld-Homogenität aufgelöst werden - zeigt das Multiplettdoppelt so viele Linien wie dasjenige des Eisen- [1][18] resp. Ruthenium-Komplexes [17]. Die Analyse des 7-Spin-Systems dieser H-gekoppelten Isotopomeren erfolgte wie bereits in [18] und [3] beschrieben. Die Ähnlichkeit der Kopplungen rechtfertigt die Annahme gleicher relativer Vorzeichen in allen drei Komplexen. In 3 wurden die Vorzeichen durch SPT-Experimente bestimmt [1]. Die chemischen Verschiebungen und die C,H-Kopplungskonstanten sind in den Tabellen 1 und 3 aufgeführt.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen sind zu ähnlich, um eindeutige Aussagen zu ermöglichen. Auch die Abschirmungen der C2-Atome lassen keine Tendenz erkennen. Die Abschirmung der terminalen Methylengruppen jedoch wächst vom Eisen- zum Osmium-Komplex stetig an und lenkt die Aufmerksamkeit auf das terminale C-Atom und die Parameter, die über seine Geometrie und die Hybridisierung Auskunft geben können.



Figur 1. Protonen-gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum (olefinischer Teil) von (1,3-Butadien)tricarbylosmium (1)

Tabelle 1. H- und C-chemische Verschiebungen δ [ppm] (C_6D_6) der Komplexe 1, 2 und 3

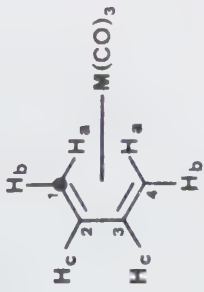
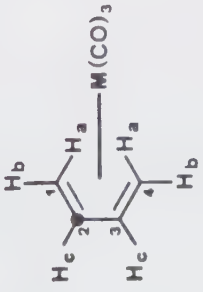
M =	Fe	Ru	Os
	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>1</u>
			
$\delta(H) 1a, 4a$	-0.03	0.12	0.14
1b, 4b	1.46	1.44	1.70
2c, 3c	4.89	4.88	4.93
$\delta(C) 1, 4$	40.53	32.74	24.19
2, 3	85.49	86.31	82.32
CO	212.1	198 ¹⁾	173 ¹⁾

¹⁾ Durch langsamen Carbonylaustausch stark verbreiterte Signale.

Tabelle 2. H,H-Kopplungskonstanten J [Hz] der Komplexe
1, 2 und 3

M =		Fe	Ru	Os
		<u>3</u>	<u>2</u>	<u>1</u>
J(H,H)	1a,1b	-2.42	-2.77	-3.48
	1a,2c	9.33	8.65	7.78
	1b,2c	6.93	6.94	6.86
	2c,3c	4.70	4.60	4.32
	1a,3c	-1.11	-1.10	-1.09
	1b,3c	1.14	1.10	1.17
	1a,4a	-0.31	-0.30	-0.37
	1a,4b	-0.09	-0.13	-0.18
	1b,4b	0.05	0.02	0.02

Tabelle 3. C,H-Kopplungskonstanten J [Hz] der Komplexe 1, 2 und 3

	M =	Fe <u>3</u>	Ru <u>2</u>	Os <u>1</u>
	J (C,H)	161.52	159.62	159.61
	1,1a	157.97	156.17	155.12
	1,1b	3.39	3.64	3.51
	1,2c	7.75	7.66	7.80
	1,3c	0.37	0.69	1.42
	J (C,H)	1.71	1.64	2.04
	1,4a			
	1,4b			
	2,2c	169.12	168.16	169.74
	2,1a	-0.02	-0.02	-0.34
	2,1b	-0.90	-0.82	-1.35
	2,3c	2.30	2.67	2.98
	2,4a	4.12	3.93	3.60
	2,4b	9.37	8.94	9.02

Evans and Norton [19] ergänzten den die C-Verschiebungen dominierenden paramagnetischen Term durch rechnerische Abschätzungen des diamagnetischen Terms σ_d . Sie schätzten, dass der Beitrag von σ_d für direkt gebundene C-Atome in Metallkomplexen ungefähr 120 ppm in Eisen-, 190 ppm in Ruthenium- und 340 ppm in Osmium-Komplexen beträgt. Die Metallabhängigkeit sollte also sehr deutlich sein. Vergleicht man die Koordinationsverschiebungen in Tabelle 4, so sind diese zwar ansteigend für C1 und CO, aber nicht im vermuteten Ausmass. Die $\Delta\delta(C)$ von C2 zeigen keine eindeutige Aenderung.

Tabelle 4. C- Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(C)^1$ [ppm] der Butadien-Komplexe

Komplex		C1	C2	CO
$(C_4H_6)Os(CO)_3$	<u>1</u>	+93.10	+55.6	+9
$(C_4H_6)Ru(CO)_3$	<u>2</u>	+84.6	+51.6	-17
$(C_4H_6)Fe(CO)_3$	<u>3</u>	+76.8	+52.4	-30

¹⁾ $\Delta\delta = \delta_{\text{Kohlenwasserstoff}} - \delta_{\text{Komplex}}$

Es wird nicht ausgeführt, ob dies nur für die σ -gebundenen Carbonylgruppen gilt, oder ob unter "direkt gebundenen" C-Atomen auch die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Butadien-Metall-Bindung verstanden wird. Dann müssten aber auch die C2-Atome einen deutlichen Effekt zeigen. Die Koordinationsverschiebungen der Carbonyl-C-Atome werden durch das Zentralatom stark beeinflusst, ebenso diejenigen der C1-Atome. Weist die Bindung zwischen C1 und dem Metall in der Reihe 3,2,1 steigenden σ -Charakter auf, so

ist der Anstieg von $\Delta\delta(C1)$ erklärt. Man ist also versucht, in der Reihe der $\underline{3} \rightarrow \underline{2} \rightarrow \underline{1}$ Komplexe der Formulierung B oder C zunehmend Gewicht zu geben. Es wurde der Frage nachgegangen, ob die Koordinationsverschiebungen in andern Triaden von Olefin-Metallcarbonylen ähnliche Trends aufweisen. Von der Gruppe der $\eta^6\text{-M}(\text{CO})_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sind sehr viele Verbindungen bekannt [20]. Ist der olefinische Ligand z.B. Cyclooctatetraen, so wird für die beiden terminalen C-Atome der η^6 -Einheit und für die Carbonyl-C-Atome die gleiche, zunehmende Abschirmung in der Reihe zunehmender Masse resp. Ordnungszahl des Metalles beobachtet. Bei den $(\eta^6\text{-Aren})\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexen dieser drei Metalle nimmt die Abschirmung der Ring-C-Atome in der Reihe mit vertauschten Plätzen $\text{W} > \text{Cr} > \text{Mo}$ zu, diejenige der Carbonyle aber in der nach der Stellung im Periodensystem erwarteten Abfolge [21]. Nach Gansow [22] ist die Ursache darin zu suchen, dass die schwereren Metalle weniger Elektronendichte in die Carbonyl- π^* -Orbitale übertragen können, weil die Valenz-d-Orbitale ausgedehnter sind.

SCCCMO-Rechnungen [23] (self-consistent charge and configuration molecular orbital theory) einer Reihe von $\text{L M}(\text{CO})_3^-$ -Komplexen, wobei $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6$ für $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5$ für $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_4$ für $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{L} = \text{C}_3\text{H}_5$ für $\text{M} = \text{Co}$, zeigen ebenfalls die Schwierigkeit, den paramagnetischen σ_p Anteil nach der Pople-Karplus-Formulierung zu berechnen und mit den experimentellen Abschirmungen in Einklang zu bringen. Die Resultate, die für den Olefin-Liganden einmal nur mit den π -Orbitalen allein, das andere Mal unter Berücksichtigung des σ -Skeletts erhalten wurden, machen deutlich, dass die chemischen Verschiebungen durch das Wechselspiel dieser beiden Komponenten bestimmt werden.

Die folgende Diskussion der Kopplungskonstanten wird über die durch das Zentralatom bedingten Veränderungen weitere

Aspekte ergeben. Der Verlauf der geminalen H,H-Kopplungskonstante in den drei Komplexen 3, 2 und 1 zeigt im Vergleich zum Wert im unkomplexierten Butadien (+1.74 Hz) [24] einen deutlichen Trend zu immer negativeren Werten. Im sp^3 -hybridisierten Methan beträgt die $^2J(H,H) = -12.4$ Hz [25]. Wir finden also $^2J(H,H)$ -Werte, die für eine zunehmende Umhybridisierung nach sp^3 am terminalen C-Atom in der Reihe $Fe \rightarrow Ru \rightarrow Os$ sprechen. Die Planarität des C,H-Gerüsts wird durch die Umhybridisierung aufgehoben. Röntgenstrukturanalysen von substituierten Butadien-Eisen-Komplexen zeigen dies sehr schön [26]. Die verstärkte Umhybridisierung erlaubt eine bessere Ueberlappung der C1-Orbitale mit den Metallorbitalen, und dies wird auch in den C-Verschiebungen sichtbar. Dass die günstigere Orbitalstellung nicht allein durch eine Torsion um die terminale Bindung zustande kommt, zeigt der Verlauf der vicinalen H,H- und C,H-Kopplungen und das Verhältnis $^3J^{trans}/^3J^{cis}$ (Tabelle 5).

Tabelle 5. Verhältnisse der vicinalen trans und cis Kopplungskonstanten

M =	Os <u>1</u>	Ru <u>2</u>	Fe <u>3</u>
$^3J^t(1a,2c) / ^3J^c(1b,2c)$	1.13	1.25	1.35
$^3J^t(2,4b) / ^3J^c(2,4a)$	2.51	2.28	2.27

Die Kopplungen, welche H_a als einen Kopplungspartner enthalten $^3J^t(1a,2c)$ und $^3J^c(2,4a)$ zeigen eine stetige Abnahme von 3 zu 1, währenddem diejenigen mit H_b ($^3J^c(1b,2c)$ und $^3J^t(2,4b)$) sehr wenig verändert werden (Tabellen 2,3). Die vicinale H,H- $^3J(2c,3c)$ und C,H-Kopplung $^3J(1,3c)$ über

die zentrale Bindung ändert nur wenig, d.h. Geometrie und Bindungscharakter sind in allen drei Komplexen in diesem Teil gleich. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die über die zentrale Bindung verlaufenden Kopplungen $J(2,4a)$ und $J(2,4b)$ durch andere Bindungsverhältnisse verfälscht werden. Man kann also schliessen, dass Hc-C2, C2, C1 und Hb-C1 in den drei Komplexen mehr oder weniger in der gleichen relativen Orientierung bleiben. Ha wird hingegen vom Metall weggedreht. Es kommt unterhalb der Ebene der C-Atome zu liegen, und zwar in zunehmendem Ausmass in der Folge Fe-Ru-Os-Komplex. Bei einer zunehmenden Torsion der terminalen C,C-Bindung in dieser Reihe müsste das $^3J^t/^3J^C$ -Verhältnis etwa gleich bleiben [18]. Wir finden aber eine deutliche Abnahme beim H,H-Kopplungsverhältnis und eine Zunahme von J^t/J^C bei den C,H-Kopplungen.

Unverständlich ist das Verhalten der $^1J(C,H)$ -Kopplungen. Sie sind sonst bekannt als auf die molekulare Umgebung sehr empfindliche Parameter. Hybridisierungscharakter, einsame Elektronenpaare und elektronegative Substituenten beeinflussen die $^1J(C,H)$ deutlich. In organischen Molekülen lassen sich empirische Korrelationen von $^1J(C,H)$ mit vicinalen H,H-Kopplungen unter Berücksichtigung des Diederwinkels sehr gut verwenden [27], für die Butadien-Komplexe sind sie unbrauchbar. Die analogen $^1J(C,H)$ in 1, 2 und 3 weisen keinen eindeutigen Trend auf. Die konkurrenzierenden Einflüsse vom Zentralatom, der Geometrie und der Hybridisierung verunmöglichen einen Vergleich der Komplexe untereinander. Uebereinstimmend mit den $^1J(C,H)$ -Werten in Eisentricarbonyl-komplexierten s-cis-Dienen verhalten sich die drei 1J -Kopplungen innerhalb eines Komplexes [1]: $J(2,2c)$ hat immer den grössten Wert. Von den beiden Kopplungen am terminalen C-Atom ist diejenige mit dem endo-Proton (Ha) um 3.5 bis 4.5 Hz grösser als die mit dem exo-Proton (Hb).

Die C,C-Kopplungskonstanten, welche im Kapitel 3 vorgestellt und diskutiert werden, bestätigen, dass in der Reihe 3, 2, 1 eine zunehmende Wechselwirkung des Dien-Liganden mit dem Zentralatom erfolgt.

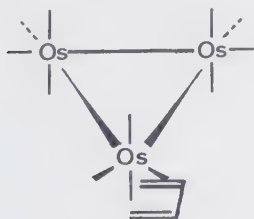
Es sind bis jetzt recht weitgehende Aussagen gemacht worden bezüglich der Geometrie des Dien-Systems im Osmium-tricarbonyl-Komplex 1. Es drängt sich nun ein Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten mit denjenigen des Cluster-Komplexes (s-cis- η^4 -Butadien)Os₃(CO)₁₀ (6) auf [28]. (Der (s-trans- η^4 -Butadien)Os₃(CO)₁₀-Komplex wurde ebenfalls beschrieben [28].)

Tabelle 6. H -chemische Verschiebungen δ [ppm] und H,H-Kopplungskonstanten [Hz] von (s-cis-Butadien)Os₃(CO)₁₀ (6)

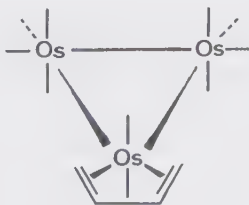
δ (H)	Temperatur			J (H,H) 278 K	<u>6a</u>
	278 K	183 K	Intensität		
1a,4a	0.49	0.35	2	1a,1b	(-)2.89 ¹⁾
		0.84	2	1a,2c	8.58
				1b,2c	7.17
1b,4b	2.32	2.10	2	2c,3c	4.66
		2.53	1	1a,3c	-0.79
		2.68	1	1b,3c	1.02
2c,3c	5.26	4.83	1		
		5.22	2		
		6.10	1		

¹⁾ Analog den Resultaten der Komplexe 1, 2 und 3 (Tab. 2) wird für diese Kopplung ein negatives Vorzeichen postuliert.

Die H-chemischen Verschiebungen sind im Cluster alle bei etwas tieferem Feld zu finden als bei 1. Stärker entschirmt ist die H1b Resonanz, doch ist der Unterschied gering. Interessant ist die Koordination des Diens: es wird anstelle von zwei Carbonylgruppen axial und equatorial an ein einziges Osmium-Atom des trinuklearen Clusters gebunden. Die Bindung zu den beiden equatorial koordinierten C-Atomen (C1 und C2) ist kürzer (224 und 220 pm) als zum axialen, terminalen C4-Atom (230 pm). Die Bindungslänge der equatorialen C,C-Bindung ist etwas länger (146 pm) als die andere $C_t, C_c^{1)}$ -Bindung (144 pm). Am längsten ist die C_c, C_c -Bindung (149 pm). Das Dien dieses Komplexes gehört also nicht zu den "lang-kurz-lang"- η^4 -Systemen [29]. Im festen Zustand liegt es asymmetrisch koordiniert vor, wie das von Jenny [2] mit Struktur C beschrieben wurde. Das Protonenspektrum, welches bei -90°C aufgenommen wurde, zeigt das Auftreten von zwei Konformeren, die sich ineinander umwandeln. Das eine Konformere ist asymmetrisch bezüglich des Dien-Liganden, entsprechend der Festkörperstruktur (6a), das andere ist symmetrisch und, wie vermutet wird [28], diejenige Form, in der die Dien-Bindungen in equatorialen Positionen koordiniert sind (6b).



6a



6b

¹⁾ C_t, C_c steht für $C_{\text{terminal}}, C_{\text{central}}$.

Die Intensitäten des bei -90°C aufgenommenen Spektrums zeigen, dass sowohl das symmetrische, als auch das asymmetrische Konformere etwa gleich stark populiert ist. Die Verschiebungen der asymmetrischen Spezies 6a liegen teils bei tieferen, teils bei höheren Frequenzen als diejenigen von 6b und somit näher den Werten der η^2 - und η^3 -Komplexe (Kapitel 2.2 und 2.3) und dem freien Butadien (H(2c) hat im unkomplexierten Butadien die H-Resonanz bei 6.26 ppm). Die H,H-Kopplungen wurden aus dem Spektrum der Konformeren in schnellem Austausch bestimmt. Sie sind beinahe gleich gross wie diejenigen des (Butadien)rutheniumtricarbonyl-Komplexes (2). Dem Dien im Cluster 6b stehen keine Carbonylgruppen wie im mononuklearen Komplex 1 diametral gegenüber, sondern die zwei anderen Osmium-Atome. Ähnlich ändern sich die Koordinationsverhältnisse von 3 zum Bis(Butadien)eisenmonocarbonyl-Komplex (7). In beiden Komplexen (6 und 7) wird ein Ansteigen der $J(1a,2c)$, $J(1b,2c)$ und $J(2c,3c)$, d.h. aller 3J -Kopplungen und eine Veränderung der geminalen $^2J(1a,1b)$ zu positiveren Werten beobachtet. In Kapitel 2.1.3 wird darauf näher eingegangen.

Damit ist am Beispiel eines gut charakterisierten Komplexes, welcher der Reihe 1, 2, 3 nahe verwandt ist, illustriert worden, dass die Resultate der (Butadien)tricarbonylmetall-Komplexe durchaus als gemittelte Werte ihrer asymmetrischen Konformeren, in denen die η^2 - und η^3 -Typen als Elemente enthalten sind, betrachtet werden können.

2.1.2 η^4 -Typ Komplexe mit substituierten Dien-Liganden

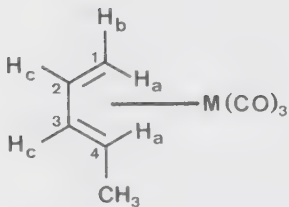
a) Methyl-substituierte Butadien-Liganden

Röntgenstrukturanalysen von Rutheniumtricarbonyl-komplexierten Dienen ergaben, dass die C_C, C_C -Bindung des Dien-Systems wenig kürzer (5 pm) ist als die C_C, C_t -Bindungen [29]. Um dies an Komplexen in Lösung durch Ermittlung der C,C-Kopplungen (Kapitel 3) zu untersuchen, wurden die Pentadien-Komplexe 9 und 10 synthetisiert.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen sind wie in der Butadien-Serie 1 bis 3 sehr ähnlich. Sie sind der Vollständigkeit halber in Tabelle 7 aufgeführt. Hingegen zeigen die Substituenteneffekte (Tabelle 8) der Methylgruppe einen Verlauf, der die Folgerungen von Kapitel 2.1.1 stützt: Der Vergleich der α -Effekte ergibt eine von 8 bis 10 abnehmende Entschirmung. Der γ -Effekt ist in den drei Komplexen etwa gleich stark beschirmend. Aussagekräftig haben sich die β -Effekte erwiesen. In verschiedenen Dientricarbonyl-eisen-Komplexen [1][30] wurde über die terminale Bindung ein positiver β -Effekt beobachtet, währenddem eine isolierte, unkomplexierte Doppelbindung beschirmt (~ -7 ppm) wird. Ausgehend von der Tatsache, dass eine σ -Bindung um +7.1 ppm [31] entschirmt wird, betrachtet Pearson [30] die Negativität des β -Effektes als Mass für die π -Bindungsordnung dieser Bindung. Die in der Reihe (Pentadien)Eisen-Ruthenium-Osmiumtricarbonyl zunehmend entschirmenden β -Effekte über die terminale Doppelbindung zeigen somit eine Abnahme der π -Bindungsordnung an. Bei gleichbleibender Ligand-Geometrie müssten die Substituenteneffekte in der Reihe der analogen Komplexe sein.

2-Methyl-substituierte Butadien-Komplexe der gleichen Metalltriade würden dank dem über die zentrale C,C-Bindung verlaufenden β -Effekt Aussagen über die π -Bindungsordnung dieser Bindung erlauben.

Tabelle 7. H- und C-Verschiebungen δ [ppm] der
(Pentadien)M(CO)₃-Komplexe 8, 9 und 10

M =		Fe ¹⁾ <u>8</u>	Ru <u>9</u>	Os <u>10</u>	
	δ (H)	1a	0.41	0.16	0.22
		1b	1.82	1.40	1.64
		2c, 3c	5.30	4.68	4.67
		4a	0.97	1.00	0.89
		CH ₃	1.55	1.22	1.57
	δ (C)	1	39.4	31.6	23.6
	2	81.1	82.1	78.1	
	3	89.4	91.1	87.9	
	4	58.3	50.2	40.8	
	5	19.0	19.8	20.1	
	CO	212.7	198.3	¹⁾	

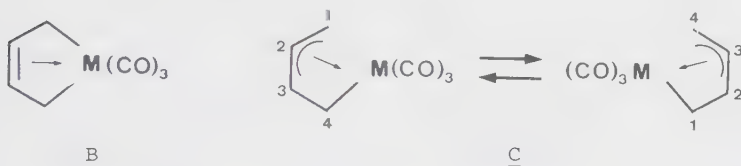
¹⁾ In Koaleszenz.

Tabelle 8. Methyl-Substituenten-Effekte $\Delta(\text{CH}_3)^{1)}$ [ppm]
von 1,3-Pentadien und den Pentadien-Komplexen
8, 9 und 10

1,3-Pentadien ¹⁾		M =	Fe ¹⁾ <u>8</u>	Ru <u>9</u>	Os <u>10</u>
δ	-3.2		-1.1	-1.1	-0.6
γ	-0.3		-4.4	-4.2	-4.2
β	-8.6		+3.9	+4.8	+5.6
α	+15.6		+17.8	+17.5	+16.6

¹⁾ $\Delta(\text{CH}_3) = \delta(\text{CH}_3\text{-substituierte Verbindung}) - \delta(\text{unsubstituierte Verbindung})$

Die in den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2a und später in Kapitel 3 und 4 vorgestellten Ergebnisse lassen in der Reihe $\underline{3} \rightarrow \underline{2} \rightarrow \underline{1}$ resp. $\underline{8} \rightarrow \underline{9} \rightarrow \underline{10}$ auf einen zunehmenden Anteil einer Grenzstruktur mit verstärktem C1,C2 bzw. C3,C4 σ -Bindungscharakter schliessen, wie sie in den Formulierungen B und C vorkommen.



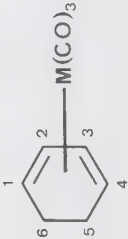
Dadurch, dass den Metallen der höheren Perioden diffusere d-Orbitale zur Bindung zur Verfügung stehen, vermögen sie an den terminalen C-Atomen eine bessere Ueberlappung mit den Ligandorbitalen einzugehen. Dies führt u.a. zu einer zunehmenden Beschirmung der terminalen C-Kerne.

Von den folgenden Komplexen liegen keine Osmium-Verbindungen mehr vor.

b) η^4 -Cyclodien- und η^4 -Dimethylidencycloalken-Komplexe

Der Vergleich der H- und C-chemischen Verschiebungen von 11 und 13 (Tabelle 9) wäre überflüssig, sofern die C,C-Kopplungen und die ^{57}Fe -Verschiebungen von (Tricarbonyl)(cyclopentadien)eisen (13) den Erwartungen entsprechen würden. Vor allem C5 und H5 in 13 sind stark entschirmt. Die Vermutung von Jenny [2], dass ein rasches Gleichgewicht besteht zwischen dem als η^4 formulierten Komplex und einer $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{Fe}(\text{CO})_2$ (Formyl)-Spezies, würde diese nach den H-Verschiebungen des Ferrocens (~ 4.6 ppm) tendierenden Werte erklären. Wahrscheinlich ist aber auch eine Entschirmung von H_{syn} durch die räumlich nahe Metallcarbonyl-Einheit, wie dies in den exo

Tabelle 9. H- und C-Verschiebungen [ppm] verschiedener Cyclocliden-Komplexe

Formel	M =	δ (H)		δ (C)			
		H1	H2	H5	C1	C2	C5 CO
	11 Fe	2.96	4.96	1.48	62.6	85.7	23.9 212.7
	12 Ru	3.06	5.19	1.58	55.5	87.1	24.8 198.7
	13 Fe ¹⁾	2.85	5.62	2.29a 2.69s	54.1	85.5	45.3 212.3
							

¹⁾ H-Verschiebungen aus Lit. [32].

(Dimethylidenbicycloheptan)Fe(CO)₃-Komplexen für H7a und H7s beobachtet wurde [33]. C1 des Ruthenium-Komplexes 12 ist wie das terminale C-Atom des Butadien-Komplexes 2 relativ zum Eisen-Komplex 11 resp. 3 um einige ppm hochfeld verschoben.

Die beiden Komplexe 14 und 15 unterscheiden sich durch die Substitution an den zentralen C-Atomen. Im o-Chinodimethan-Komplex 14 erfolgt durch die stärkere Rückbindung eine ausgeprägtere Verzerrung des komplexierten Dien-Systems [1] als beim (Butadien)Fe(CO)₃ (3). Die NMR-Daten, insbesondere die geminale H,H-Kopplung, welche von -2.42 Hz in 3 auf -3.45 Hz in 14 absinkt, zeigen, dass am terminalen C-Atom von 14 eine stärkere Umhybridisierung erfolgt als in 3. Auch die C,C-Kopplungen (Kapitel 4) und die C-chemischen Verschiebungen stehen im Einklang mit diesen Beobachtungen. Erstere zeigen zudem, dass der aromatische Charakter des Sechsrings in Komplex 14 erhalten bleibt. Das Butadien-System in 15 wird, wie aus den tabellierten Daten hervorgeht, durch den an C2 und C3 angehängten Ring nicht beeinflusst und weist ähnliche Werte auf wie 3. Es darf angenommen werden, dass auch in 15 das Vorzeichen der ²J(1'a,1'b) negativ ist.

Ein dritter Dimethyliden-Komplex, der aber zu den η³-Systemen gehört, wird in Kapitel 2.2 behandelt.

c) η⁴-Dien-Komplexe mit O-Substituenten

Die Synthese der Komplexe Tricarbonyl(η⁴-2-methoxybutadien)eisen (16), Tricarbonyl(η⁴-α-pyron)eisen (17) und Tricarbonyl(η⁴-tropon)eisen (18) erfolgte, um die Beeinflussung der C,C-Kopplungen durch die verschiedenen funktionellen Gruppen zu untersuchen. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Resultate sind zum Teil bereits

publiziert, sind aber noch ergänzt (Vorzeichen, C,H-Kopplungen) oder nochmals genauer gemessen worden, da sie z.T. aus einer Zeit stammen, in der die technischen Ausrüstungen den heutigen Ansprüchen der Hochauflösung nicht genügten.

Die Methoxygruppe ist sowohl ein +M- als auch ein -I-Substituent. Sie bewirkt im freien Liganden eine starke Beschirmung des C1 Atoms. C1 trägt in der andern mesomeren Grenzform eine negative Ladung.



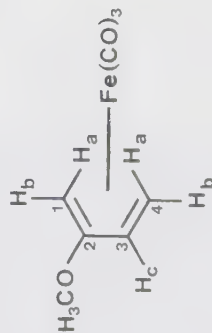
In den (Dien)Fe(CO)₃-Komplexen ist durch den Bindungsausgleich die π -Elektronendichte im Liganden teils erhöht (zentrale C,C-Bindung), teils erniedrigt (terminale C,C-Bindung) worden. Die Mesomerie der σ, π, σ -Schreibweise sieht folgendermassen aus:



Hier führt die erhöhte C2,C3- π -Bindungsordnung zu einer negativen Ladungsdichte an C3 und dies drückt sich in der starken Verschiebung von $\delta(C3)$ nach tieferer Frequenz und in der J(C2,C3)-Kopplung aus. Die geminalen H,H-Kopplungen, deren Vorzeichen durch Tickling-Experimente (siehe Apparativer Teil, Kapitel 2.4) bestimmt worden sind, könnten zur Annahme verleiten, dem terminalen

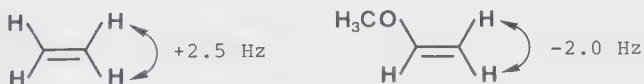
Tabelle 11. H- und C-Verschiebungen [ppm], H,H- und $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten [Hz] von $(\eta^4\text{-2-Methoxybutadien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (16)

	$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{C})^{1)}$
1a	0.28	1
1b	2.22	2
3c	5.01	3
4a	-0.26	4
4b	1.48	OCH_3
OCH_3	3.49	CO
	$\text{J}(\text{H},\text{H})$	$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$
1a,1b	-4.3	1,1a
1a,3c	-0.9	1,1b
1b,3c	1.9	3,3c
4a,3c	8.0	4,4a
4b,3c	7.1	4,4b
4a,4b	-2.5	



¹⁾ Die C-Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit Werten aus Lit. [34].

C1-Atom eine stärkere Umhybridisierung nach sp^3 zuzuschreiben als dem ungestörten C4. Die entsprechenden $^1J(C,H)$ -Kopplungen an C1 und C4 zeigen aber gleiche Werte und sind denjenigen des unsubstituierten Komplexes 3 sehr ähnlich. Sie weisen darauf hin, dass die Ursache anderswo liegt. Im unkomplexierten Ethylen wird $^2J(H,H)$ unter dem Einfluss eines Methoxy-Substituenten negativ [35].



Die Kopplung an C1 im Komplex 16 ist negativer als diejenige an C4. Dies ist eine indirekte Bestätigung für das Vorzeichen. Bei einer Kopplung mit positivem Vorzeichen müsste der Absolutwert durch die Methoxygruppe kleiner werden.

Auf den ersten Blick scheint der Pyron-Komplex 17 für das Studium verschiedener Substituenteneffekte im gleichen Komplex geeignet zu sein. Die terminalen, funktionellen Gruppen beeinflussen das Dien-System des Laktons in einer Art und Weise, dass die Auswirkungen auf die NMR-Daten nicht mehr unabhängig voneinander sind. Dem freien Pyron-Liganden kann zudem eine gewisse Mesomerie zugeschrieben werden, welche sich z.B. in der relativ grossen $J(H_4,H_5)$ -Kopplung [36] ausdrückt (Tabelle 12). Im Cyclohexadien ist die analoge Kopplung [37] wesentlich kleiner (5.04 Hz). $^3J(H_4,H_5)$ erreicht auch dank der Planarität [38] des Pyron-Ringes diesen grossen Wert. Substituenteneffekte, mesomere Anteile und Komplexierung verändern die C-Abschirmungen derart, dass eine Reihe von Experimenten nötig war, um die richtigen Zuordnungen zu finden. Die C-Resonanzen wurden mit "off-resonance"-Spektren und

Tabelle 12. H- und C-Verschiebungen, Koordinationsverschiebungen [ppm], H,H- und $^1\text{J}(\text{C,H})$ -
Kopplungskonstanten [Hz] von α -Pyron und dessen Tricarbonylisen-Komplex (17)

δ (H)			$\Delta\delta$ (H)	$\text{J}(\text{H,H})$	
17	Ligand	[36]		17	Ligand
3	2.45	6.38	3.93	3,4	6.0
4	4.95	7.56	2.61	3,5	1.5
5	4.30	6.43	2.13	3,6	0.3
6	4.67	7.77	3.1	4,5	3.8
				4,6	2.4
				5,6	3.7
					5.20

δ (C)			$\Delta\delta$ (C)	$^1\text{J}(\text{C,H})$	
17	Ligand			17	Ligand
2	170.2	161.8	-8.4		
3	49.2	116.5	67.3	3,H3	169.3
4	89.7	144.2	54.5	4,H4	180.7
5	75.6	106.7	31.1	5,H5	180.5
6	89.8	153.0	63.2	6,H6	195.4
					200.8

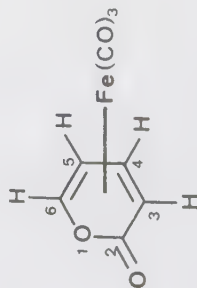
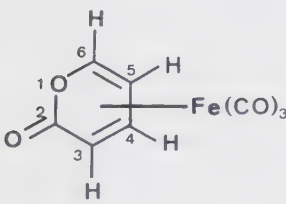


Tabelle 13. C,H-Kopplungskonstante [Hz] von α -Pyron und
17 ($^1J(C,H)$ s. Tabelle 12)

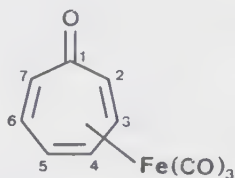
	<u>17</u> [d.A.]	Ligand [36]
	C2: $^2J(2,H3)$	2.1 ¹⁾
	$^3J(2,H4)$	6.7
	$^4J(2,H5)$	0.9 ¹⁾
	$^3J(2,H6)$	5.1 ¹⁾
		4.7
C3:	$^2J(3,H4)$	3.5
	$^3J(3,H5)$	8.1
	$^4J(3,H6)$	0.3
C4:	$^2J(4,H3)$	0.3
	$^2J(4,H5)$	2.2
	$^3J(4,H6)$	6.6
C5:	$^3J(5,H3)$	6.9
	$^2J(5,H4)$	2.9 ¹⁾
	$^2J(5,H6)$	5.0 ¹⁾
C6:	$^4J(6,H3)$	1.6
	$^3J(6,H4)$	8.4 ¹⁾
	$^2J(6,H5)$	7.6 ¹⁾

Bei den mit ¹⁾ bezeichneten Kopplungen ist die Zuordnung nicht gesichert (s. Text).

Beobachtung der C-Satelliten im Protonenspektrum zugeordnet. Eine Zuordnung mit Hilfe der C,C-Kopplungen war wegen den sehr nahe beieinander liegenden Resonanzen von C4 und C6 erschwert und nicht eindeutig. Die Analyse des H-gekoppelten C-Spektrums erfolgte nach 1. Ordnung. Aufgrund der chemischen Verschiebungen der beteiligten Kerne ist dies in guter Näherung zulässig. Auch das H-gekoppelte C-Spektrum des Liganden wurde von Chalmers und Pachler [36] nach 1. Ordnung analysiert. Fünf C-Atome koppeln mit vier Protonen. Es werden 16 "long-range"-Kopplungen gefunden, die in Tabelle 13 aufgeführt sind. Die Zuordnung im Komplex 17 erfolgte teilweise durch Doppelresonanz-Experimente. Die $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen der zentralen C-Atome im Dien-System werden durch die Komplexierung wie üblicherweise um 10-11 Hz vergrössert. Sie erreichen in dieser Verbindung einen aussergewöhnlich hohen Wert. In Fünfringen steigt die $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ mit zunehmender positiver Ringladung an (s. [1] S. 79). Möglicherweise verursachen auch hier die durch die mesomere Grenzstruktur (s. auch Kapitel 3) angezeigten Ladungsverteilungen das Ansteigen der $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ auf die grossen Werte von 180 Hz. Auf der Seite der Carboxylgruppe beobachtet man das normale Absinken der C_t, Hb -Kopplung um wenige Hz. Die ^1J -Kopplung auf der andern Seite ist durch Hyperkonjugation mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs und durch die Elektronegativität des Substituenten vergrössert [38]. Auch diese C_t, Hb -Kopplung wird bei der Komplexierung verkleinert. Auf eine Diskussion der "long-range" C,H-Kopplungen wird mangels Vergleichsdaten von verwandten, substituierten Dien-Metallcarbonylen verzichtet.

Vom Tricarbonyl(tropon)eisen-Komplex 18 sind die H-Verschiebungen und einige H,H-Kopplungen von Hunt et al. [39] beschrieben worden. Von den C-Spektren liegen nur die chemischen Verschiebungen vor [40].

Die ^{57}Fe -Spektroskopie zeigt den starken π -Elektronen-Akzeptor-Charakter des Tropon-Liganden [41]. Die C,C-Kopplungen spiegeln die fixierte η^4 -Koordination der Tricarbonyl-eisen-Einheit an zwei der drei Doppelbindungen wider (s. Kapitel 3).

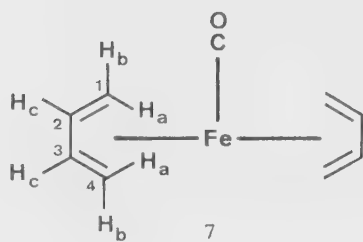


18

2.1.3a Bis(η^4 -1,3-Butadien)monocarbonyl-eisen (7)

Die Analyse des Protonenspektrums basiert auf den Werten des Monobutadien-Komplexes 3. Die Iteration erfolgte mit dem LAOCOON-III-Programm auf 156 experimentellen Linienfrequenzen und ergab die in Tabelle 14 aufgeführten Kopplungen. Die Linien des H-gekoppelten C-Spektrums überlappten sich trotz guter Auflösung zu stark, sodass keine Zuordnung möglich war und eine Analyse unterbleiben musste. Wie verschiedene Röntgenstrukturanalysen von (η^4 -Butadien)(η^4 -Dien)monocarbonyl-eisen-Komplexen (Dien: 1,3-Cyclohexadien [43], 1,3,5,7-Cyclooctatetraen [44]) zeigen, ist die Geometrie des Diens dieselbe wie diejenige im Tricarbonyl-Komplex 3 [26][45]. Auch die Lage der H-Atome wurde bestimmt [44]. Sie stimmt mit den von Immirzi [26] an 3 gefundenen Positionen überein. Die beträchtlichen Unterschiede der auf strukturelle und elektronische Unterschiede empfindlichen Kopplungen $^2J(1a,1b)$, $^3J(1a,2c)$, $^3J(1b,2c)$ und $^3J(2c,3c)$ werden durch die ersetzten Carbonyl-Liganden verursacht, weil

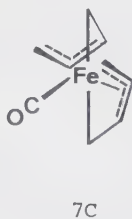
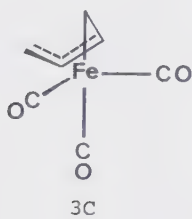
Tabelle 14. H- und C-Verschiebungen δ [ppm], H,H- und C,H-Kopplungskonstanten [Hz] von Bis(η^4 -1,3-Butadien)monocarbonyl Eisen (7) und (η^4 -1,3-Butadien)tricarbonyl Eisen (3)



		<u>7</u>	<u>3</u>
δ (H)	1a,4a	-0.38	-0.03
	1b,4b	1.01	1.46
	2c,3c	4.32	4.90
δ (C)	1,4	39.14	40.53
	2,3	81.08	85.49
	CO	231.50	212.14
J (H,H)	1a,2c	9.98	9.33
	1b,2c	7.20	6.93
	2c,3c	4.90	4.70
	1a,1b	-1.85	-2.42
	1a,4a	-0.19	-0.31
	1a,4b	-0.09	-0.09
	1a,3c	-1.05	-1.11
	1b,3c	0.95	1.14
	1b,4b	-0.01	0.05
1J (C,H)	1,1a	160.8 ¹⁾	161.52
	1,1b	156.7 ¹⁾	157.97
	2,2c	164.7 ¹⁾	169.74

¹⁾ Fehler: ± 0.5 Hz

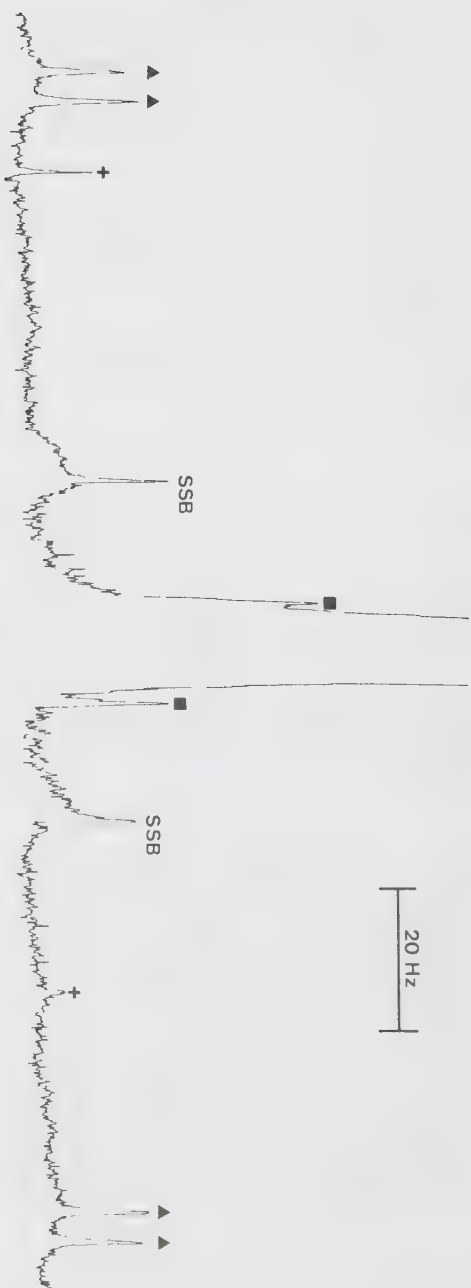
die Donor-Akzeptorwechselwirkung verändert wird. CO ist ein starker σ -Donorligand, der vor allem in trans-Anordnung, wie sie in der Struktur des asymmetrischen Bindungsmodelles vorkommt (C, Kapitel 1), wirksame "back donation" in den Liganden erlaubt. Damit wird auch die σ -Komponente in 3C verstärkt. Mit der Einführung des zweiten Liganden mit starken π -Akzeptoreigenschaften und schwachen σ -Donorfähigkeiten in 7C verringert sich die "back donation".



Die Darstellung in 7C zeigt, dass durch diesen "trans-Effekt" vor allem die $^2J(H,H)$ -Kopplung merklich beeinflusst wird. Zudem sind die cis und die trans 3J -Kopplungen, die über die terminale C,C-Bindung verlaufen, grösser, da diese Bindung in 7 stärkeren Doppelbindungscharakter hat als in 3.

2.1.3b Tricarbonyl(η^4 -trimethylenmethan)eisen (19)

Die strukturellen Besonderheiten werden in Kapitel 3 eingehend behandelt. Die Resultate des Protonenspektrums und der Analyse des H-gekoppelten C-Spektrums sind in Tabelle 15 aufgeführt. Das Protonenspektrum des A_6 -Systems besteht aus einem Singlett bei 1.65 ppm. Die C1-Satellitenbanden im H-Spektrum finden sich als Dublette (Aufspaltung 4.25 Hz) je ca. 80 Hz oberhalb und unterhalb des Hauptsignals (Figur 2). Aus Protonenspektren von C2



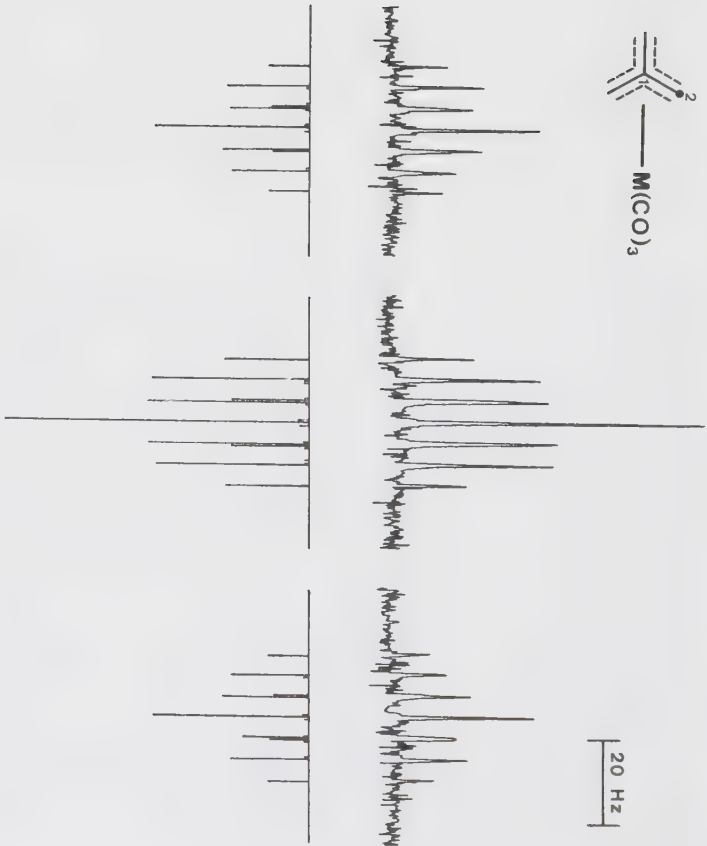
Figur 2.

H-Spektrum (200 MHz) von Tricarbonyl(trimethylmethan)eisen (19)

■: C1-Satellitenbanden, ▲: C2-Satellitenbanden, SSB: Spinnerseitenbanden, +: Verunreinigungen

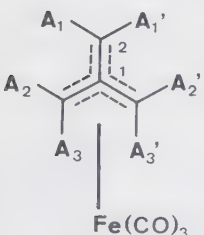
substituierten und damit asymmetrischen Trimethylenmethan-Komplexen [46] wurden ${}^4J^{tt}$ -Kopplungen in der gleichen Grössenordnung (4.2 bis 5.4 Hz) gefunden. Geminale H,H-Kopplungen wurden nicht beobachtet (diese Spektren stammen allerdings aus dem Jahr 1972 und wurden bei 60 MHz gemessen, sodass die Auflösung sicher nicht den heutigen Möglichkeiten entspricht). Auch die andern 4J -Kopplungen (cis/trans, trans/cis, cis/cis) wurden von den Autoren nicht beobachtet. Die oben erwähnte Aufspaltung im Spektrum von 19 entspricht also der trans/trans-Kopplung, einer W-Kopplung über vier Bindungen. Das Dublett hat eine Halbhöhenbreite von 0.6 Hz und zeigt, dass alle anderen Kopplungen sehr klein sind.

Die C-Verschiebungen sind in guter Uebereinstimmung mit der Literatur [47]. Das H-gekoppelte Spektrum des C1-Isotopomeren zeigt ein Heptett, welches durch die sechs ${}^2J(C1,H)$ des A_6X -Systems verursacht wird. Das Spektrum des in Figur 3 gezeichneten C2-Isotopomeren zeigt eine dreifache Tripletstruktur. Die Linienbreite der einzelnen Banden sind alle gleich (0.3 Hz). Die Intensitäten in den drei durch die ${}^1J(C,H)$ aufgespaltenen Aesten verhalten sich wie 1:2:3:4:3:2:1. Das Erscheinungsbild erlaubte also eine Analyse 1. Ordnung, welche die in Tabelle 15 aufgeführten $J(C,H)$ -Kopplungen ergab. Das Spektrum wurde darauf mit dem LAOCOON-III-Programm simuliert, und es zeigte sich, dass es nahezu von 1. Ordnung war (Figur 3). Die zwei Dublett-Komponenten von A3 und A3' des C2-Isotopomeren, die in der Flanke des grossen Protonensignals im Abstand von 14.5 Hz (Summe von ${}^4J(A1,A3')$ und ${}^3J(2,A3')$) liegen (Figur 2), stehen ebenfalls in Einklang mit dem berechneten Spektrum.



Figur 3. Experimentelles und berechnetes C-Spektrum des
C2-Isotopomeren von 19

Tabelle 15. H- und C-NMR-spektroskopische Daten von Tricarbonyl(trimethylenmethan)eisen (19)

	δ (H)	J (H,H)
	A = 1.65 ppm	$^4J(A1, A3') = 4.25$ Hz alle andern J ≤ 0.2 Hz
	δ (C) ¹⁾	J (C,H) (± 0.05 Hz)
	C1 = 106.5 ppm	$^1J(2, A1) = 160.30$ Hz
	C2 = 54.7 ppm	$^3J(2, A2) = 4.84$ Hz
	CO = 211.9 ppm	$^3J(2, A3) = 10.24$ Hz $^2J(1, A1) = 0.96$ Hz

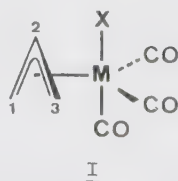
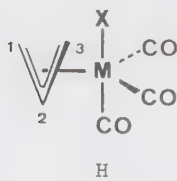
¹⁾ In Uebereinstimmung mit der Literatur [47].

Der Absolutwert der geminalen H,H-Kopplung im Trimethylenmethaneisen-Komplex 19 ist klein, verglichen mit demjenigen in 3, doch ist zu bedenken, dass die Geometrie an den terminalen Methylengruppen verschieden ist: In 19 sind beide H-Atome vom Eisenatom weggebogen und haben den gleichen Abstand von ihm. Im Butadien-Komplex 3 liegt Ha unterhalb der Ebene des Butadien-Kohlenstoff-Gerüstes und ist weiter vom Eisen entfernt als Hb. Hb ist dem Metallatom entgegengedreht (im Kapitel 4.2 sind die Abstände aufgeführt). Obwohl nach ESCA-Messungen [48] der Donor-Akzeptor-Charakter des Trimethylenmethan-Liganden dem Butadien sehr ähnlich ist, sind doch Verknüpfung der C-Atome und Geometrie des Kohlenstoffgerüstes (Trimethylenmethan ist im Komplex nicht eben) und die sich daraus ergebenden MOs (s. Kapitel 3) in beiden Komplexen so verschieden, dass eine vergleichende Interpretation der Kopplungskonstanten erschwert ist.

2.2 η^3 -Allyl-Komplexe

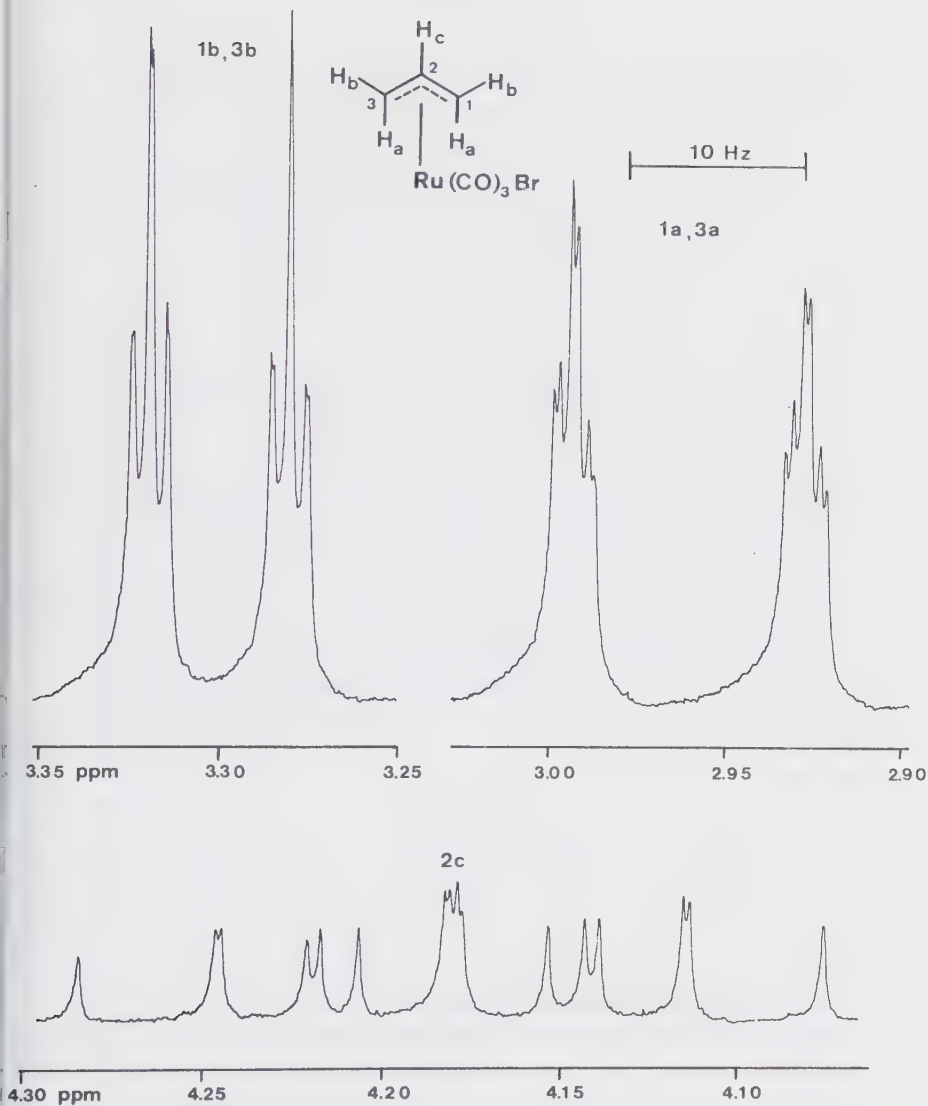
Die Gruppe der Allyl-Komplexe ist aus verschiedenen Gründen für die im Kapitel 2.1 behandelten Resultate interessant:

- Die in den Butadien-Komplexen nur selten gefundene asymmetrische Festkörperstruktur C kann in nahezu allen η^3 -komplexierten Systemen, entsprechend der Grenzstruktur E und E', beobachtet werden.
- Die Stellung der Allylgruppe relativ zu den anderen Liganden beeinflusst die NMR-Parameter (z.B. H oder I).
- Die H-NMR-Spektren der Allylgruppe wurden bisher immer nach 1. Ordnung analysiert [49-51], obwohl das Protonenspektrum vom AA'MM'X-Typ ist. Bei sorgfältiger Aufnahmetechnik ist aus dem komplizierten Aufspaltungsmuster sofort ersichtlich, dass die Spektren höherer Ordnung sind (s. Figur 4).
- Damit stellt sich auch die Frage nach Grösse und Vorzeichen der geminalen H,H-Kopplung. Auch die anderen "long-range"-Kopplungen (4J) dürfen nicht einfach gleich null gesetzt werden.



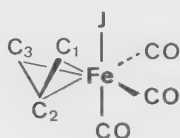
Diese einzelnen Punkte werden im folgenden etwas näher ausgeführt:

Es liegen von verschiedenen Metallen η^3 -Allyl-Komplexe vor, deren Röntgenstrukturanalysen [49][52-56] ergeben, dass der Allyl-Ligand, ob substituiert oder unsubstituiert, asymmetrisch koordiniert ist und die beiden C,C-Bindungen



Figur 4. ^1H -Spektrum (200 MHz) von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Br}(\text{CO})_3\text{Ru}$ (22)
(spektrale Breite 1000 Hz, Akquisitionszeit 16 s)

ungleich lang sind. Die Bindungslängen¹⁾ von (η^3 -Allyl)(CO)₃Fe (20) sind die folgenden [46]:

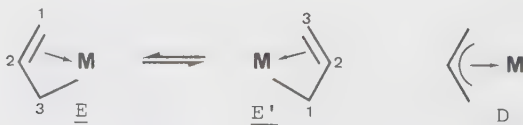


C1,C2	143 pm
C2,C3	135 pm
C1,Fe	226 pm
C2,Fe	209 pm
C3,Fe	234 pm

20H

Als typischer Wert für die C1,C2-Bindung wird 142 pm, für die C2,C3-Bindung 138 pm gefunden.

Die C1,Fe-Bindung ist jeweils etwas kürzer als der C3,Fe-Abstand. Die beiden terminalen C-Atome sind nach CNDO-Rechnungen [57] wesentlich stärker in die Bindung involviert als das näher liegende C2-Atom. Zwischen C1 und Fe besteht also - extrem formuliert - eine σ -Bindung, während C2,C3 π -bindungsmässig an Fe koordiniert. Auch Eisenberg et al. [58] diskutieren, ob der Allyl-Ligand eher bidentat (E und E') oder monodentat (D) aufgefasst werden soll.



Als monodentater Ligand besetzt die Allylgruppe eine equatoriale Koordinationsstelle in der trigonalen Bipyramide und wird als Allyl^+ koordiniert: Vom Allyl-Liganden wird ein Elektronenpaar dem Metall übertragen und

¹⁾ Lit. [46] enthält keine Fehlergrenzen.

vom Metall wiederum erfolgt "back-donation" in ein unbesetztes Ligand-Orbital, um das Elektronen-Defizit auszugleichen. Diese Betrachtungsweise steht in Einklang mit theoretischen Berechnungen, welche ergeben haben, dass die Allyl $\rightarrow$ Metall Donor-Wechselwirkung wesentlich stärker ist als die Rückbindung [59]. Die monodentate Formulierung D kann man sich als zeitliches Mittel aus den Formen E und E' denken. Einige NMR-spektroskopische Arbeiten können den asymmetrisch koordinierten Allyl-Liganden sogar in Lösung nachweisen [54][60][61]. Struktur und H-Parameter von einem dieser Komplexe 21 sind in Tabelle 16 aufgeführt. Sie können verglichen werden mit dem in dieser Arbeit analysierten H-Spektrum von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Br}(\text{CO})_3\text{Ru}$ (22) (Tabelle 17). Das H-Spektrum von 22 wurde bei 200 MHz aufgenommen. Die Analyse des Spektrums wurde durch Iteration auf 50 experimentelle Linien mit dem LAOCOON-III Spinsimulationsprogramm ausgeführt (s. Figur 4). Die Vorzeichen wurden durch Tickling-Experimente bestimmt (s. Experimenteller Teil 2.4).



21

Die chemischen Verschiebungen von 1a und 1b in 21 sind den entsprechenden im Butadien-Komplex 2 (Tabelle 1) sehr ähnlich. 3a und 3b sind sehr stark nach höheren Frequenzen verschoben. Im Komplex 22 findet man die Resonanzen von 1a resp. 1b und 3a resp. 3b bei gleichen Frequenzen, welche zwischen den Werten von 21 liegen. Leider sind in der Literatur keine Angaben über $^2J(\text{H,H})$ an den beiden terminalen C-Atomen von 21 gemacht worden. Diese geminale Kopplung wurde bei den Butadien-Komplexen 1, 2

Tabelle 16. H-Verschiebungen [ppm] und H,H-Kopplungskonstanten [± 0.5 Hz] der asymmetrisch koordinierten η^3 -Allyl-Liganden von $(\eta^3\text{-Allyl})_2(\eta^2\text{-1,5-cyclooctadien})\text{ruthenium}$ (21)

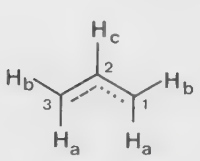
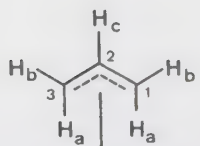
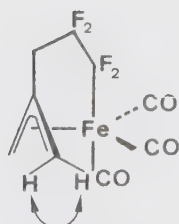
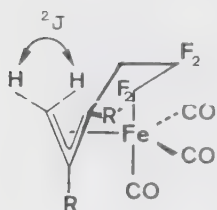
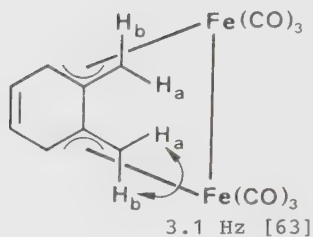
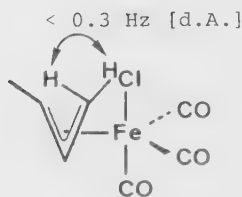
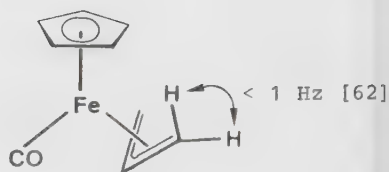
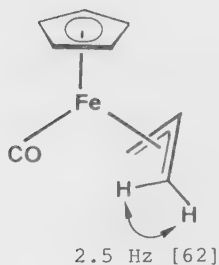
	δ (H)		J (H,H)	
	1a	-0.03	1a,1b	-
	1b	1.70	1a,2c	10.5
	2c	4.20	1b,2c	6.0
	3a	3.65	2c,3a	12.0
	3b	4.79	2c,3b	6.0
			3a,3b	-

Tabelle 17. H-Verschiebungen [ppm] und H,H-Kopplungskonstanten [± 0.05 Hz] von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{bromotricarbonylruthenium}$ (22), $(\text{C}_6\text{D}_6, 22^\circ\text{C})$

	δ (H) ¹⁾		J (H,H)		aus Lit. [50]
	1a,3a	2.96	1a,1b	-1.00	
	1b,3b	3.30	1a,2c	13.14	12.5
	2c	4.18	1a,3a	0.38	
			1a,3b	-1.00	
			1b,2c	7.84	7.5
			1b,3a	-1.00	
			1b,3b	0.18	

¹⁾ Es wurde eine starke Lösungsmittel-Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen beobachtet.

und 3 als wichtiger Indikator für die Hybridisierung terminaler C-Atome verwendet. Wie die Tabelle 17 zeigt, ist das Vorzeichen der $^2J(H,H)$ in 22 negativ. Im Komplex 21 müsste am σ -gebundenen C-Atom $^2J(1a,1b)$ stärker negativ sein als $^2J(3a,3b)$. Die $^3J(2c,3a)$ -Kopplung über den Ligandenteil mit der höheren π -Elektronendichte ist grösser als die $^3J(1a,2c)$. Die 3J -Kopplungen in 21 sind alle kleiner als die entsprechenden Werte in 22, doch zeigen auch die aus der Analyse 1. Ordnung resultierenden Kopplungen aus Lit. [50] eine Abweichung von den exakten Werten. Bei einer sorgfältigen Auswertung der Spektren von 21 würde man wahrscheinlich ebenfalls andere Absolutwerte und zusätzliche Kopplungen ($^2J, ^4J$) erhalten. Die Autoren, welche die H-Daten der Serie der $(\eta^3\text{-Allyl})(CO)_3X$ Fe ($X = Cl, Br, J, NO_3$) [49] und $(\eta^3\text{-Allyl})(CO)_3X$ Ru ($X = Cl, Br, J$) [50] publizierten, fanden keine $^2J(H,H)$. Es wurde nun der Frage nachgegangen, ob eine kleine, nicht messbare geminale Kopplung typisch sei für die komplexierten Allylgruppen. Einige Beispiele sind in der Tabelle 18 aufgeführt. Die Liste dieser Komplexe zeigt, dass die $^2J(H,H)$ je nach Konformation und Substitution ganz verschiedene Werte annehmen kann. Das Auffinden der diese Kopplung beeinflussenden Parameter sprengt den Rahmen dieser Arbeit, wie auch die folgenden Ausführungen zeigen: Aufgrund des grossen Unterschiedes in der exo- und endo-Form des $(Allyl)(carbonyl)(cyclopentadien)eisen$ -Komplexes wurde angenommen, dass die geminale Kopplung eine empfindliche Grösse für die Stellung der Allylgruppen in den $\eta^3\text{-Ru}(CO)_3X$ -Komplexen sei. Wie erwähnt, ist $^2J(H,H)$ in den analogen Eisenkomplexen null oder klein. Wenn diese Kopplung, wie in den Butadien-Komplexen 3 und 2 vom Eisen zum Ruthenium negativer wird, so sollte sie in den Allyl-Ruthenium-Komplexen beobachtet werden können, d.h. einen Absolutwert von 0.3 Hz übersteigen. Das Ergebnis der Analyse des



$R = R' = H: \quad J = 3 \text{ Hz [64]}$
 $R = R' = CH_3: \quad J = 3 \text{ Hz}$
 $R = CH_3, R' = H: J = 2.5 \text{ Hz}$

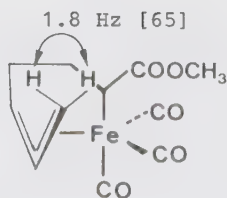
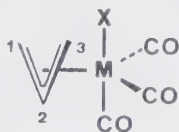
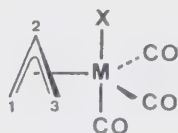


Tabelle 18. $^2J(H,H)$ -Kopplungskonstanten an terminalen $-CH_2-$ -Gruppen von komplexierten Allylsystemen

Spektrums von 22 in Tabelle 17 bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme. Der Vergleich mit den Daten des weniger häufigen Rotameren war aber nicht möglich, da dieses nur zu ca. 1% vorliegt und dessen Signale im Protonenspektrum neben den C-Satelliten des Hauptrotameren und in den Flanken der grossen Signale nicht auswertbar sind. Im polaren Nitromethan konnten im C-Spektrum oberhalb und unterhalb der Signale des Hauptkomplexes (100%) diejenigen der Form I mit 3% Intensität beobachtet werden. Bei den H-Verschiebungen der Allyl-Eisen-Komplexe wurde beobachtet, dass in Lösungsmitteln mit grösserer Polarität das Hauptisomer begünstigt wird [66]. Der Vergleich der C-Verschiebungen (Tabelle 19) erlaubte schliesslich, dem Hauptrotameren des Ruthenium-Komplexes 22 die Konformation H zuzuschreiben. Die Resonanzen der η^3 -Allyl-Liganden



H



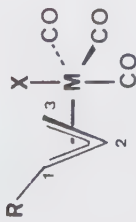
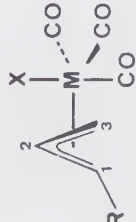
I

liegen relativ zu denjenigen der η^4 - (Kapitel 2.1) und η^2 -Komplexe (Kapitel 2.3) bei sehr hohen Frequenzen. Beim zentralen C-Atom erklärt sich dies durch die schwache Wechselwirkung mit dem Zentralatom [57]. Auch C1 des Methylallyl-Komplexes 23, der aus HCl und (η^4 -Butadien) $(CO)_3Fe$ unter Aenderung der Dien-Konformation entstanden ist, wird durch die "elektronegative" Methylgruppe [38] tieffeld verschoben. Diese Verbindung war sehr instabil und wurde deshalb bei $-55^\circ C$ gemessen. Das andere Rotamere wurde nicht beobachtet. Möglicherweise ist die Rotationsbarriere, die beim Jodid-Komplex 20 17.4 kcal/Mol bei $25^\circ C$ beträgt [66] und beim entsprechenden Chlorid-Komplex

noch höher liegt, in 23 durch die von der Methylgruppe herrührende sterische Hinderung nochmals erhöht.¹⁾ Dass die verschiedenen Stellungen der Allylgruppen andere Orbitalüberlappungen und somit auch andere Abschirmungen ergeben, ist zu erwarten. Auch die Nachbarschaft des Halogens beeinflusst durch seine Elektronegativität und Polarisierbarkeit die chemischen Verschiebungen. Nesmeyanov et al. [49] korrelierten die Hb- und Hc-chemischen Verschiebungen mit den Halogenelektronegativitäten. Der Halogeneinfluss verschiebt die Resonanzen vom Chlorid über Bromid zu Jodid um maximal 0.6 ppm nach tieferer Frequenz. Bei den den Halogenen räumlich nahe liegenden Ha-Protonen trägt zudem die magnetische Anisotropie zur Abschirmung bei. Die gleichen Autoren erweiterten die Reihe der X-Substituenten auf sauerstoffhaltige Liganden ($X = -\text{ONO}_2$, $-\text{OCOCF}_3$, $-\text{OCOCH}_3$) und untersuchten die C-Verschiebungen von 1- und 2-Methylsubstituierten Allyl-Eisen-Komplexen. Sie fanden einen starken trans-Effekt von X auf die Resonanz der axialen Carbonylgruppe. Zwischen den Carbonylabschirmungen und IR- und MS-Daten der CO existieren verschiedene Korrelationen. Es wurde aber nicht versucht, im Vergleich mit den Werten in (Butadien)tricarbonyleisen (3) und in den (Olefin)tetracarbonyleisen-Komplexen (Kapitel 4.3), die bei hohen Frequenzen liegenden Cl-Verschiebungen zu deuten. Obwohl die Elektronenakzeptorfähigkeit von Jod gering ist ($\text{EN} = 2.5$) und der Ligand sogar Donor-Charakter hat, liegen doch die Cl-Resonanzen von 20 bei recht hohen Frequenzen. Eine anschauliche Erklärung findet man in den VB-Grenzstrukturen B, E und G der η^4 , η^3 und η^2 -Komplexe (Kapitel 1). E hat den grössten π -Donor-Akzeptor-Bindungsanteil dieser drei Formen, währenddem B und G je mit 2 σ -Bindungen formuliert werden können. Der Ligand, wie in E dargestellt, sollte mit der Doppelbindung equatorial, mit dem σ -gebundenen C-Atom axial koordiniert werden können,

¹⁾ Ein grosses ΔG° von 23I würde dessen Anteil am Gleichgewicht herabsetzen.

Tabelle 19. C-Verschiebungen δ (C) [ppm] von $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{CO})_3\text{XM-Komplexen}$

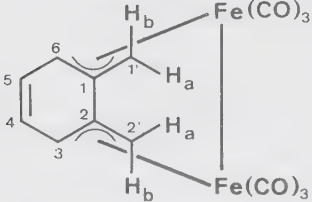
	R	M	X	Temp. °C	C1	C2	C3	CO _{eq}	CO _{ax}	R	Lsm. ¹⁾
 H	<u>4H</u>	H	Fe	Br	10	65.02	101.67	204.78	207.38		
	<u>4I</u>	H	Fe	Br	10	54.56	112.78	205.50	207.77		
	<u>22H</u>	H	Ru	Br	28	59.30	107.37	189.45	189.71		CD ₂ Cl ₂
	<u>22I</u>	H	Ru	Br	28	49.58	119.27				
 I	<u>23H</u>	CH ₃	Fe	Cl	-55	89.68	102.76	62.49	204.76	206.33	20.58
									204.88		CDCl ₃
	<u>20H</u>	H	Fe	J	10	59.50	100.65	206.01	208.87		
	<u>20I</u>	H	Fe	J	10	52.41	106.47	206.60	209.10		

¹⁾ Die Lösungsmittel werden angegeben, weil die Verschiebungen je nach Polarität sehr stark variieren können.

um eine optimale Ueberlappung der Ligand-Orbitale mit den Metall-Orbitalen zu erreichen. Er nimmt aber, wie die Röntgenstrukturanalysen zeigen, eine gemittelte Stellung ein.

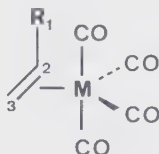
Der $(\eta^3\text{-o-Chinodimethan})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex (24) (Tabelle 20), formal ein Allyl-Komplex ohne axial-koordiniertes Halogen, kann schlecht verglichen werden mit der übrigen Allyl-Reihe, da, wie in Kapitel 3 näher erläutert wird, im Tetramethylenethylen-System die Konjugation über die C1,C2-Bindung ausgedehnt und dadurch ebenfalls mehr "σ-Charakter" vorhanden ist. Da keine Festkörperstruktur vorliegt, kennt man die o-Chinodimethan-Lage relativ zu den andern Liganden nicht, die, wie gezeigt worden ist, die NMR-Parameter stark beeinflussen.

Tabelle 20. H- und C-Verschiebungen [ppm] von
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (24)

		$\delta(\text{H})$ [63]	$\delta(\text{C})$ [d.A.]
1'a	1.50	1'	29.16
1'b	1.55	1	86.28
3	4.51	3	64.67
4	6.37	4	126.63

2.3 Tetracarbonyleisen- und -ruthenium-Komplexe von η^2 - Liganden

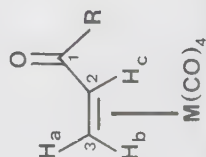
Die Anordnung der Liganden des $\eta^2\text{ML}_4$ Komplex-Typs ist trigonalbipyramidal. Der η^2 -Ethylen-Ligand nimmt, wie "extended" Hückel-Rechnungen von Hoffmann et al. [67] und zahlreiche Röntgenstrukturanalysen zeigen [68-71], bevorzugt eine equatoriale Position ein. Aus wenigen Arbeiten [68][72] geht hervor, dass die H-Atome etwa 20° aus der



Ebene des Ethylen-Liganden vom Metall weg gebogen sind. Die beiden koordinierten C-Atome erfahren dadurch eine gewisse Umhybridisierung nach sp^3 , die im Grenzfall durch die metallocyclische Schreibweise G dargestellt wird. Bevor die Messresultate diskutiert werden, muss noch etwas zur Stellung der Carbonylgruppe des Aldehydes, Ketons und Esters erwähnt werden. Die freien α, β -ungesättigten Aldehyde, Ketone und Ester können in planaren s-cis oder s-trans Formen existieren. Konformationelle Studien haben ergeben [73], dass die Aldehyde dank der geringen sterischen Hinderung in einem s-cis $\rightleftharpoons$ s-trans Gleichgewicht vorliegen. Die Ketone liegen wegen der sterischen Hinderung nur in der s-cis Form vor. Die Estergruppe ist aus dem gleichen Grund s-cis angeordnet. Dies gilt auch in den Komplexen und findet sich in einer Notiz [74] bestätigt. Als weitere strukturelle Besonderheit tritt eine Bindungsasymmetrie in monosubstituierten Ethylen-Komplexen auf. Die Metall,C-Bindung zum C2-Atom, welches den π -Akzeptor-Substituenten (R1) trägt, ist länger als diejenige zum

Tabelle 21. H-Verschiebungen δ [ppm] und H,H-Kopplungskonstanten [Hz] von $[M(CO)_4(\eta^2-CH_2CHCOR)]$ -Komplexen und den freien Liganden

M	R	δ (H)			R	J (H,H)				Lit.	$^3J^T/^3J^C$
		2c	3a	3b		2c,3a	2c,3b	3a,3b	1,2c		
-	H	6.26	6.11	6.26	9.51	17.4	10.1	1.0	7.4	[79]	1.72
<u>5</u>	Fe	3.16	2.34	2.12	8.87	11.6	7.5	-2.4	4.7		1.56
<u>25</u>	Ru	2.94	2.22	1.76	9.03	11.0	7.5	-3.2	3.7		1.47
-	OCH ₃	6.14	6.40	5.83	3.76	17.4	10.6	1.5		[79]	1.64
<u>26</u>	Fe	3.01	2.74	2.08	3.35	11.7	7.7	-2.0			1.52
<u>27</u>	Ru	3.07	2.55	2.27	3.64	10.9	8.1	-2.8			1.35
-	CH ₃	6.63	6.52	6.11						[37]	
<u>28</u>	Fe	3.40	2.89	2.37	2.10	11.5	7.0	1.5			1.64



Methylen-C [67]. Die C2,C3-Bindung ist im Mittel 140 pm lang [68-71][75-77]. Dieser Wert liegt zwischen den Werten der Allyl-Liganden (s. Kapitel 2.2) und ist kleiner als das Mittel der Butadien-Komplexe (142 pm [78]). Eine Uebersicht über die H-Verschiebungen (Tabelle 21) ergibt, dass die Unterschiede in den Resonanzpositionen der drei Protonen in den η^2 -Komplexen wesentlich geringer sind als in den Butadien-Metalltricarbynylen. $\delta(\text{Ha})$ ist in den Butadien-Komplexen immer etwa bei 0 ppm zu finden und somit um 1.5 bis 2 ppm bei höherem Feld als die Resonanzen der Hb-Protonen. In den Olefintetracarbynylen liegen durch die entschirmende Wirkung der Carbonylfunktion [6] die Ha-Resonanzen sogar bei tieferem Feld. Zudem muss man sich im klaren sein, dass in der equatorialen Anordnung der C1,C2-Bindung des Butadien-Liganden am terminalen C-Atom die lokale Geometrie K vorliegt. C1,C2,C3,C4 bilden in K die Butadien-Ebene. Ha, Hb und Hc liegen, wie Immirzi [26] gezeigt hat, nicht in dieser Ebene. Die Winkel, welche von der Butadien-Ebene und den H-Atomen eingeschlossen werden, betragen $\sim 30^\circ$ für Ha, $10-15^\circ$ für Hc und Hb. Die Alken-Ebene (C1=C2,C3) in L liegt parallel zur Fe, C=O-Achse. Der Winkel zwischen Ha resp. Hb und dieser Ebene beträgt in beiden Fällen $\sim 20^\circ$. Die Orien-



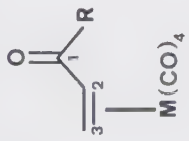
tierung von 2c relativ zu 1b ist in den Butadien-Komplexen 2 und 3 aufgrund der gleichen Kopplung dieselbe. Auch bei den Paaren 5, 25 und 26, 27 scheint dies für 2c und 3b zutreffen, da die Kopplungen ebenfalls sehr ähnlich sind. Stärkere Unterschiede treten in den $^3J^t$ -Kopplungen, welche

1a in der Butadien-Reihe und 3a in den Alken-Reihe betreffen, auf. 3a wird also auch in den η^2 -Systemen durch Ruthenium stärker beeinflusst als durch Eisen. Dies drückt sich wiederum, wie bei den beiden η^4 -Komplexen 2 und 3, in der geminalen H,H-Kopplung aus. Die geminalen Kopplungen sind in den Komplexen 5, 25-27 in den Ruthenium-Komplexen negativer als in denjenigen des Eisens. Die Vorzeichen wurden durch Tickling-Experimente (s. Kapitel 2.4) bestimmt. Grössenmässig sind sie denjenigen in 2 und 3 sehr ähnlich, doch liegt nicht der gleiche Hybridisierungsgrad vor, wie K und L zeigen. Zudem ist der Substituenten-Einfluss zu berücksichtigen. In Ethylen beträgt die $^2J(H,H)$ -Kopplung +2.5 Hz [80]. In Acrolein und Acrylsäuremethylester [79] ist sie durch die C2-Substituenten um 1 bis 1.5 Hz verkleinert. Es würde erwartet, dass die geminalen Kopplungen in den unsubstituierten (Ethylen)tetracarbonyleisen- und -ruthenium-Komplexen positiver wären und somit einem grösseren s-Anteil entsprächen. Besteht in diesen Alken-Komplexen eine geringere Umhybridisierung nach sp^3 am terminalen C-Atom, so verliert die C2,C3-Bindung bei der Komplexierung ihren Doppelbindungscharakter weniger als die C1,C2-Bindung in den Butadien-Komplexen. Die grösseren vicinalen Kopplungen der η^2 -Beispiele, verglichen mit denjenigen in Tabelle 2, bestätigen dies. Ebenso deutlich spricht das $^3J^t/^3J^C$ -Verhältnis für diesen Sachverhalt. Die Werte der Tetracarbonyl-Komplexe (Tabelle 21) sind wesentlich dien-ähnlicher als diejenigen der Tabelle 5.

Die C-Koordinationssshifts beider C-Atome (Tabelle 22) sind in allen Komplexen sehr gross. Während in den Butadien-Komplexen 2 und 3 die Koordinationssshifts der zentralen C-Atome (Tabelle 4) beinahe gleich sind, ist in den hier tabellierten Verbindungen der Unterschied zwischen den Eisen- und Ruthenium-Komplexen auch bei $\Delta\delta(C2)$ markant. Zudem ist $\Delta\delta(C2)$ nur wenig kleiner als $\Delta\delta(C3)$ und unter-

Tabelle 22. C-Verschiebungen δ [ppm] von $[M(CO)_4(\eta^2-CH_2CHCOR)]$ -Komplexen und den freien Liganden, sowie Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ [ppm]

δ							$\Delta\delta$ (C)		Lit.
M	R	C3	C2	C1	R		C3	C2	
-	OEt	129.8	129.1						[81]
Fe		34.5	44.8	175.2			95.3	84.3	[82]
Ru		24.5	37.0				105.3	92.1	[82]
-	H	138.0	138.4	194.4					[d.A.]
<u>5</u> Fe		33.0	55.3	194.1			105.0	83.1	[d.A.]
<u>25</u> Ru		22.7	50.3	194.8			115.3	88.1	[d.A.]
-	OCH ₃	128.5	130.3	166.2	51.4				[d.A.]
<u>26</u> Fe		34.9	44.5	176.7			93.6	85.8	[d.A.]
<u>27</u> Ru		22.9	34.2	176.2			105.6	96.1	[d.A.]
-	CH ₃	128.7	137.7	198.0					[83]
<u>28</u> Fe		32.9	53.3	202.6			95.8	84.4	[2]



streicht die Aequivalenz der beiden C-Atome als terminale Koordinationspunkte. Auch in diesen Beispielen zeigt sich die stärkere Hochfeldverschiebung der Resonanzen der mit Ruthenium komplexierten Liganden.

2.4 Apparativer Teil¹⁾

Um hochaufgelöste NMR-Spektren der sauerstoff- und wasserempfindlichen metallorganischen Verbindungen zu erhalten, waren die folgenden Massnahmen nötig. Alle Substanzen wurden unmittelbar vor der Messung unter einer Stickstoff-Atmosphäre durch Alox oder Kieselgel in die Probenröhrchen filtriert. Lösungsmittel wie CD_2Cl_2 oder CDCl_3 wurden vor der Verwendung durch Alox von der Aktivitätsstufe I (Woelm) filtriert, sodass sie wasser- und DCl -frei waren. Bei den meisten Verbindungen wurde der Messlösung eine Argon-Atmosphäre überlagert. Die NMR-Röhrchen wurden mit Normalschliffen oder SVL-Schraubverschlüssen mit Teflon-Gummi-Dichtungen verschlossen. Bei thermisch extrem instabilen Komplexen (η^3 - und η^2 -Verbindungen) wurden die längere Zeit benötigten C-Spektren bei Temperaturen zwischen 10 und -60°C aufgenommen. Es wurde die Kombination eines Vorkühlgerätes (bis -40°C , Huber-Renggli) mit einem Neslab-Cryocool (bis -70°C) verwendet, und mit dem internen Thermostaten des Spektrometers erfolgte die Temperatur-Regulation. Die H- und C-Spektren wurden je nach Anforderungen mit den verschiedenen Spektrometern EM-390, XL-100-12, XL-200 von der Firma VARIAN aufgenommen. Spektrale Breiten wurden immer so gewählt, dass eine minimale Akquisitionszeit von 4 Sekunden verwendet werden konnte und somit eine genügend gute Auflösung erreicht wurde.

¹⁾ Eine genauere Beschreibung der Arbeitstechnik findet sich in der Dissertation Jenny [2].

In verschiedenen Komplexen (5, 16, 22, 25, 26, 27) wurden die Vorzeichen von Kopplungskonstanten durch Doppelresonanzexperimente bestimmt. Die Energieniveaus der Spinsysteme wurden mit dem Spinsimulationsprogramm SIMEQ-II [84], das für den 16K-Varian-Computer des XL-100-12 Spektrometers geschrieben wurde, berechnet. Die Verknüpfungen der Energieniveaus wurden am XL-200 Spektrometer durch Tickling-Experimente in der FT-NMR-Mode [85] überprüft.

3. C,C-KOPPLUNGSKONSTANTEN

Im ersten Teil werden Resultate aus der Literatur resümiert, welche einige Anregungen für die Anwendungen des Parameters $^1J(C,C)$ auf die Bindungsverhältnisse in metallorganischen Systemen enthalten. Im folgenden werden die Messresultate vorgestellt, und im letzten Teil werden experimentelle Techniken und Probleme zusammengefasst.

3.1 $^1J(C,C)$ -Kopplung und C,C-Bindung

Frühe experimentelle Arbeiten [86] zeigen, dass in unsubstituierten Kohlenwasserstoffen eine einfache Beziehung [87] besteht zwischen der $^1J(C,C)$ -Kopplungskonstanten und dem s-Charakter der beiden Kohlenstoffhybridorbitale, welche die betreffende C,C-Bindung bilden. Eine lineare Korrelation zwischen C,C-Bindungslänge und $^1J(C,C)$ ist eine weitere einfache Abhängigkeit [6]. Diese Beziehungen wurden in metallorganischen Arbeiten erstmals von Nielsen [88] und Bachmann [1][18] verwendet, um Eigenschaften von komplexierten π -Systemen zu diskutieren. Die im Methylferrocen gefundenen $^1J(C,C)$ -Werte überraschten die Autoren durch ihre geringe Grösse (~ 47 Hz), verglichen mit Kopplungen in aromatischen Systemen (54-70 Hz) [31][89][90]. Sie schrieben dies dem elektropositiven Eisenatom und der resultierenden negativen Ladungsdichte auf dem Cyclopentadienyl-Ring zu. Bachmann bestätigte durch die Werte von $^1J(C,C)$ den in der Röntgenstrukturanalyse gefundenen Bindungsausgleich in Dieneisencarbonylen. Allerdings wurden auch in diesen metallorganischen Verbindungen signifikant niedrigere Werte gefunden als aufgrund der Bindungslänge und der Bindungsordnung erwartet wurde. Röntgenstrukturanalysen von einigen (Dien)tricarbonyl-

ruthenium-Komplexen haben ergeben [29], dass die zentrale Bindung der komplexierten Dien-Einheit geringfügig kürzer ist als die beiden terminalen Bindungen. Dies sollte die C,C-Kopplungen beeinflussen. Es wurden deshalb die unsymmetrischen (Pentadien)tricarbonylmetall-Komplexe 9 und 10 synthetisiert. Die nun folgenden Kopplungskonstanten des C-Gerüsts spiegeln den Einfluss des Zentralatoms und des Koordinationstyps auf die Donor-Akzeptor-Verhältnisse wider. Die Resultate der Komplexe mit verschiedenen Substituenten sollen zeigen, dass die Beeinflussung der Kopplungen im komplexierten und unkomplexierten Liganden jeweils den gleichen Trend aufweist.

3.2 C,C-Kopplungskonstanten in Olefin-Metallcarbonylen

Alle Komplexe, von denen die C,C-Kopplungskonstanten bestimmt wurden, enthielten das ^{13}C Isotop in natürlicher Konzentration (1.1%). Aus den C-Satelliten (s.a. 3.3) liess sich, wenn nicht besondere spektrenanalytische oder experimentelle Probleme auftraten, $^1\text{J}(\text{C},\text{C})$ meistens einfach bestimmen. Mit der Pulssequenz von Freeman et al. [91], die erst seit kurzer Zeit zur Verfügung steht, können auch "long-range" Kopplungen bestimmt werden, doch sollen an dieser Stelle nur ^1J -Kopplungen behandelt werden.

Für die in der Literatur gefundenen ^1J -Kopplungen wurde bis auf eine Ausnahme immer ein positives Vorzeichen angenommen. Für die Kopplung vom einen Brückenkopf-C-Atom zum anderen wurde in Bicyclobutanen eine negative Kopplung berechnet und experimentell auch gefunden [92][93]. Die Autoren erklären dies mit dem hohen p-Charakter der Bindung zwischen den Brückenkopf-C-Atomen. Nach dem Umhybridisierungskonzept wird zwar der p-Anteil in Olefinen durch die Komplexierung vor allem an den terminalen C-Atomen vergrössert, doch nicht in dem Ausmass, dass die $^1\text{J}(\text{C},\text{C})$ negativ würden.

Ueber Isotopieeffekte werden im experimentellen Teil 3.3 einige Angaben gemacht.

In den Tabellen sind auch einige Werte von unkomplexierten organischen Liganden aufgenommen, die zeigen, wie stark $^1J(C,C)$ durch die Komplexbildung verkleinert wird. Weitere Werte aus der Literatur werden herangezogen, um die Annahme zu bestätigen, dass der Trend von $J(C,C)$ in substituierten komplexierten Liganden in die gleiche Richtung geht, wie in freien organischen Verbindungen.

3.2.1 η^4 -Komplexe

3.2.1a Butadien- und Pentadien-Komplexe

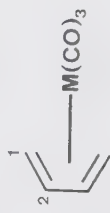
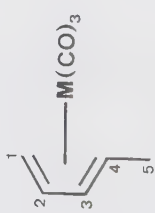
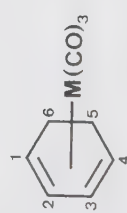
Vergleicht man die Serie der Butadien- (3, 2, 1) und Pentadien-Komplexe (8, 9, 10), so stellt man fest, dass durch Auswechseln des Metallatoms $J(C,C)$ beeinflusst wird. In unkomplexierten Molekülen zeigen sowohl an sp^3-sp^3 als auch an sp^2-sp^2 C-Systeme gebundene Substituenten nur dann einen ausgeprägten Substituenteneffekt, wenn stark elektronegative Gruppen mit ungepaarten Elektronen ($-OR$, $-OCOR$, $-Halogen$) oder Alkylreste an die beiden koppelnden C-Atome gebunden sind (s. Tabelle 23). Die Abnahme von $J(C,C)$ in der Reihe der Eisen, Ruthenium, Osmium-Komplexe ist deshalb beachtenswert. Die Methylgruppe, die in den Pentadien-Komplexen an das terminale C-Atom gebunden ist, bewirkt eine Vergrößerung von $J(3,4)$ in allen drei Komplexen. Dieser Methylgruppeneffekt konnte auch in Methylferrocen beobachtet werden [88].

Da in den Butadien-Komplexen aus Symmetriegründen die Kopplung zwischen den beiden zentralen C-Atomen nicht bestimmt werden konnte, wurden die Pentadien-Komplexe von Ruthenium und Osmium synthetisiert. Die beiden Kopplungen $J(1,2)$ und $J(2,3)$ sind in den Butadien- und den Pentadien-Komplexen eines bestimmten Metalles innerhalb der Fehler-

grenzen gleich gross. Da Röntgenstrukturanalysen von Eisen- [78] und Ruthenium-Komplexen [29] des η^4 -Typs zeigen, dass die C,C- und die C,M-Bindungslänge durch den Metallaustausch nicht beeinflusst werden, gilt die lineare Bindungslängenabhängigkeit nur innerhalb der Komplexe eines bestimmten Metalles. Dies ist vor allem in metallorganischen Verbindungen von Bedeutung, da Bindungsordnungen und Bindungslängen oft nicht korrelieren, wie z.B. im Trimethylenmethan-Komplex 19 (s. Kapitel 3.2.1e). Von monomolekularen η^4 -Dien-Osmium-Komplexen liegen noch keine Röntgenstrukturen vor, doch lassen die Strukturdaten aus den Clustern (s-cis-Butadien)(CO)₁₀Os₃ (6) und (s-trans-Butadien)(CO)₁₀Os₃ [28] ebenfalls vermuten, dass die Abstände innerhalb des (Olefin)Metallatom-Systems etwa gleich sind wie in den Eisen- und Ruthenium-Komplexen.

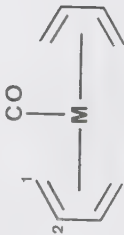
Die vom Eisen zum Osmium abnehmenden Werte spiegeln offenbar elektronische Effekte wider. Bis heute hat die Entwicklung der Theorie der C,C-Kopplungskonstanten gezeigt, dass der Fermi-Kontaktterm den wichtigsten Beitrag liefert [31] und innerhalb eng verwandter Verbindungen Korrelationen mit individuellen Bindungspartnern existieren [31]. Ladungspolarisationseffekte werden durch die empfindliche ¹J(C,H)-Kopplungskonstante sehr gut nachgewiesen. In der Reihe 1, 2 und 3 (Tabelle 3) sind alle ¹J(C,H) sehr ähnlich, sodass sicher kein Einfluss dieser Art auf J(C,C) wirkt. Wie bei nicht komplexierten Kohlenwasserstoffen scheint auch bei den Butadien-Liganden dieser Komplexe die Bindungsordnung und die Hybridisierung der beteiligten C-Atome J(C,C) zu beeinflussen. Uebereinstimmend mit der geminalen H,H-Kopplung können die abnehmenden J(1,2)-Werte von Eisen über Ruthenium zum Osmium als abnehmender s-Anteil am terminalen C-Atom gedeutet werden. Durch die Umhybridisierung wird jeweils auch diejenige J(C,C), welche zu einem Substituenten des η^4 -Systems führt, geringfügig verändert (J(4,5) in 8, 9, 10 und J(1,6) in 11, 12).

Tabelle 23. $^1\text{J}(\text{C},\text{C})$ -Kopplungskonstanten [Hz] (Fehler < 0.5 Hz) von freien und η^4 -komplexierten Dien-Liganden

	M	J(1,2)	J(2,3)	J(3,4)	andere Kopplungen
	-	68.8	53.7		[24]
	<u>3</u> Fe	43.9			
	<u>2</u> Ru	42.4			
	<u>1</u> Os	38.8			
	-	69.3	54.0 ¹⁾		J(4,5)
	<u>8</u> Fe	43.3	43.5	46.2	43.7 ¹⁾
	<u>9</u> Ru	42.1	42.5	44.4	43.0
	<u>10</u> Os	38.0	40.2	42.5	41.5
					40.5
	-	68.0			J(1,6)
	<u>11</u> Fe	42.7			40.5
	<u>12</u> Ru	40.8			38.5
	<u>13</u> Fe	43.2			J(1,5)
					37.1

	<u>14</u> Fe	J (1, 1') 44.5	J (1, 6) 54.0	J (5, 6) 60.0
	<u>15</u> Fe	44.2	41.2	40.6
	<u>16</u> Fe	J (1, 2) 52.0	53.8 44.8	
	-	J (3, 4) 61.0	J (4, 5) 50.3	J (2, 3) 72.5
	<u>17</u> Fe	38.6	43.5	66.5
	<u>18</u> Fe	J (2, 3) 38.7	J (3, 4) 45.2	J (1, 2) 50.5
				J (5, 6) 51.2
				J (1, 7) 65.7
				55.0

Forts. Tabelle 23.

	M	J (1,2)
	$\underline{7}$ Fe	46.1
	$\underline{19}$ Fe	39.9

1) Fehler $\pm$ 2 Hz

Aus den Datensätzen der drei Butadien-Komplexe 1, 2 und 3 und der drei Pentadien-Komplexe 8, 9 und 10 können die typischen Werte 43.5 ± 0.5 Hz für Eisen-, 42.3 ± 0.5 Hz für Ruthenium- und 39 ± 1 Hz für Osmium-Komplexe als "Basiswerte" für komplexierte C,C-Bindungen in Dien-Komplexen bestimmt werden.

Die J(C,C)-Werte, die in den η^4 -Systemen der Eisen-Komplexe 7 und 13 bis 19 gemessen wurden, sollen zeigen, wie stark sterische und induktive Faktoren den "Basiswert" von 43.5 Hz beeinflussen.

3.2.1b η^4 -Cyclodien- und η^4 -Dimethyldencycloalken-Komplexe

In Methylcycloalkanen wird mit zunehmender Ringspannung eine starke Abnahme der Ring-C,C-Kopplung festgestellt [94]. Die 1,2-Kopplung im Cyclopentadien-Liganden in 13 ist gleich gross wie der "Basiswert". Hingegen ist J(1,5), verglichen mit J(1,6) aus dem Cyclohexadien-Komplex 11, eher klein. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Werte zu erklären: Entweder das Dien liegt als 4π -Elektronensystem vor und J(C,C) wird durch die Anordnung der Dien-Einheit in einem Fünfring nicht beeinflusst - dies ist eher unwahrscheinlich -, oder die im kleinen Ring erwartete kleine Kopplung wird vergrössert. Das könnte passieren, wenn durch eine rasche Wasserstoffübertragung von der Methylengruppe an die nahe axiale Carbonylgruppe der Fünfring Cyclopentadienyl-Charakter annehmen würde (s.a. Kapitel 2.1.2b). Dieser Mechanismus wurde von Jenny aufgrund der aussergewöhnlich niedrigen ^{57}Fe -Abschirmung dieser Verbindung postuliert [2]. Die C,C-Kopplungen im Cyclopentadienyl-Liganden des Methylferrocens liegen zwischen 46.5 und 47.2 Hz [88].

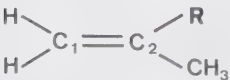
Der Vergleich von J(1,6) und J(5,6) in den beiden Exomethylen-Komplexen 14 und 15 zeigt deutlich, dass der aromatische Charakter des Sechsrings im Orthochinodimethan-

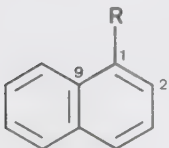
Liganden erhalten bleibt ($J(C,C)$ in Benzol beträgt 55.8 Hz [95]). Beide $J(1,1')$ entsprechen etwa dem "Basiswert". Dadurch, dass die $C1,C2$ -Bindung in die Aromatizität des Sechsrings einbezogen ist, wird im η^4 -komplexierten Teil die π -Elektronendichte gegenüber einem unsubstituierten Butadien-System erhöht. Im o-Chinodimethan-Komplex 14 würde deshalb eine grössere $C1,C1'$ -Kopplung erwartet als gefunden worden ist. Wahrscheinlich wirkt die an den terminalen C-Atomen $1'$ und $2'$ starke Umhybridisierung nach sp^3 (mehr als in 3) einer Vergrösserung entgegen. Bachmann [1] hat gezeigt, dass diese verstärkte Umhybridisierung sich auf die geminale H,H - und die $^1J(C,H)$ -Kopplungen an den terminalen C-Atomen auswirkt (s.a. Kapitel 2.1.2b).

3.2.1c η^4 -Komplexe mit O-Substituenten

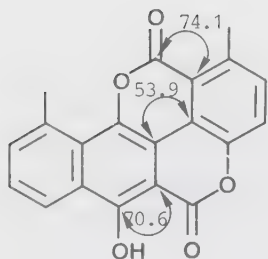
Die C,C -Kopplungskonstanten der drei Komplexe 16 bis 18 zeigen den Einfluss von Sauerstoff-Substituenten. In unkomplexierten Systemen wirkt eine an eine Doppelbindung über Sauerstoff gebundene Gruppe R stark vergrössernd auf die $J(C,C)$ der beiden sp^2 -hybridisierten C-Atome. Falls $R = O\text{-Ethyl}$ ist, wird $J(C,C)$ etwa 10 Hz grösser, falls $R = OCOCH_3$, etwa 14 Hz grösser als in Propen [96]. Die additiven Inkremente sind in aromatischen Verbindungen von der gleichen Grössenordnung [97].

Tabelle 24.

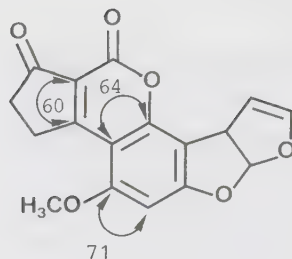
	R	J (1, 2) [Hz]	
	H	70.5	[96]
	OC ₂ H ₅	80.9	[96]
	OCOCH ₃	84.2	[96]
	COOCH ₃	70.8	[96]

	J (1, 9) [Hz]		
	H	60.3	55.9 [97]
	OCOCH ₃	74.0	65.5 [97]
	CHO	60.1	

Im Methoxybutadien-Komplex 16 sind die beiden Kopplungen, welche vom substituententragenden C-Atom (C2) ausgehen ($J(1,2)$ und $J(2,3)$), sehr stark vergrössert. Dies wird durch den -I-Effekt der Methoxygruppe verursacht, der auch eine starke Tieffeld-Verschiebung von $\delta(C2)$ bewirkt. Die $J(3,4)$ wird durch den Substituenten nur wenig verändert, obwohl nach Ueberlegungen von Bachmann [1] sowohl C3 als auch C4 aufgrund des +M-Effektes eine Erhöhung der π -Elektronendichte erfahren. Die C,C-Bindungsordnung dieser terminalen 3,4-Bindung ändert sich durch den Substituenten offensichtlich wenig. Die geringe Substituenten-Empfindlichkeit der vom substituierten C-Atom weiter entfernten Kopplungen wurde auch von Jakobsen et al. [97] in einer Arbeit über substituierte Benzole beobachtet. Im Pyron-Komplex würde aufgrund der Werte aus Tabelle 24 ein wesentlich grösserer Wert für $J(5,6)$ erwartet. Um Aufschluss über die Kopplungen im Komplex zu erhalten, wurden die $J(C,C)$ -Werte des freien Liganden gemessen. Auch sie zeigen, dass $J(5,6)$ mit 68.7 Hz im Vergleich zum entsprechenden Wert im Propen (84.2 Hz) sehr klein ist. Auch die $J(C,C)$ von Pyronstrukturen, welche in aromatischen Systemen involviert sind [98][99] zeigen, dass in der Pyron-Einheit die C,C-Kopplung der mit der OCO-Gruppe substituierten Doppelbindung ($J(5,6)$) wesentlich kleiner ist als im entsprechenden Naphthalin. Man sieht zudem, dass auch $J(3,4)$ zu klein ist. Diese Werte lassen sich erklären, wenn man die mesomeren Strukturen N von α -Pyron berücksichtigt. Aufgrund von Dreiding-Modellen sollte das Molekül annähernd planar sein [38]. Dadurch kann der Ring aromatischen Charakter annehmen. Da sich in aromatischen Systemen die C,C-Kopplungen um 55 Hz bewegen und durch einen OCOR-Substituenten um 10 bis 14 Hz vergrössert werden, ist eine Kopplung von 65-70 Hz zu erwarten. $J(5,6)$ liegt wie z.B.

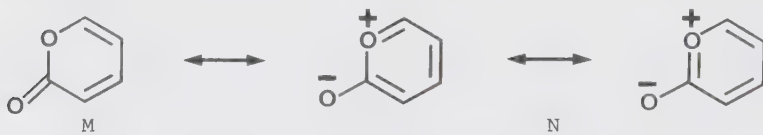


Chartreusin [98]



Aflatoxin [99]

im Naphthalin (Tabelle 24) mit 68.7 Hz in diesem Bereich. J(2,3) zeigt den typischen Wert für eine $sp^2(C)$, Carbonyl (C)-Kopplung, wie sie im Mesomer M auftritt. Dieser Wert



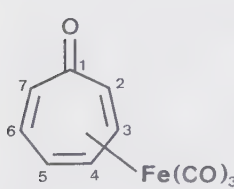
kann jedoch ebenso gut aus N stammen: Die 1,2-Kopplung in Phenol beträgt 65.7 Hz. Sie wird im Pyron durch den Ring-sauerstoff noch vergrößert und kann somit ebenfalls den für J(2,3) beobachteten Wert von 72.5 Hz erreichen.

In unkomplexierten Systemen sieht man, dass die C,C-Kopplungen von Doppelbindungen [96] oder aromatischen C,C-Verknüpfungen [90] durch einen Carbonylsubstituenten, der entweder einer Ester- oder einer Ketogruppe angehört, nur sehr wenig (1 bis 2 Hz) vergrößert werden. J(3,4) in (α -Pyron)Fe(CO)₃ (17) und J(2,3) in (Tropon)Fe(CO)₃ (18) sind im Vergleich zum "Basiswert" (J(1,2) in 3) nochmals um 5 Hz kleiner. Die relative Abnahme von J(3,4) durch die Komplexbildung ist im α -Pyron etwa gleich gross (36.7%) wie im Butadien (36% für J(1,2)). Unter der Annahme, dass die Aromatizität auch im komplexierten α -Pyron erhalten

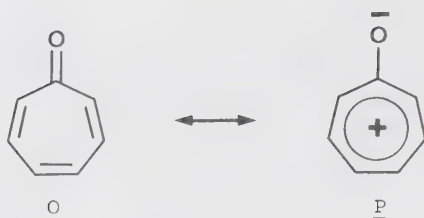
bleibt, müsste der Wert der 3,4-Kopplung (38.6 Hz) einer mit Eisen komplexierten aromatischen C,C-Bindung zugeschrieben werden. Da η^6 - (η^6 = Toluol oder Benzol) Eisenkomplexe nicht zur Verfügung standen und nur durch eine spezielle Technik (Kokondensation von Eisen mit Toluol) [100][101] erhältlich sind, war eine experimentelle Ueberprüfung der obigen Behauptung nicht möglich. Wie bei den H,H- und den C,H-Kopplungen des Kapitels 2.1.2c sind nicht genügend Daten bekannt, um den Anteil der Substituenten und den Einfluss der Aromatizität abschätzen zu können. Die Werte aus diesem Komplex können deshalb nicht befriedigend gedeutet werden.

Wie erwähnt, fällt auch im Tricarbonyl(tropon)eisen-Komplex (18) der kleine Wert der J(2,3) auf. Da von diesem Komplex eine Röntgenstrukturanalyse [102] vorliegt, kann die Bindungslängenabhängigkeit der C,C-Kopplungskonstanten innerhalb eines Komplexes nochmals gezeigt werden.

Tabelle 25. J(C,C) [Hz] und Bindungslängen r(C,C) [pm]
[102] von Tricarbonyl(tropon)eisen (18)

	Bindung 1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	6,7	7,1
J(C,C)	50.5	38.7	45.2	41.0	51.2	65.7	55.0
r(C,C)	149	144	140	144	146	134	145
							

Im Tricarbonyl(tropon)chrom-Komplex kann aufgrund der IR-Streckfrequenz der Carbonylbindung C1=O auf beträchtliche Anteile der Form P geschlossen werden [103].



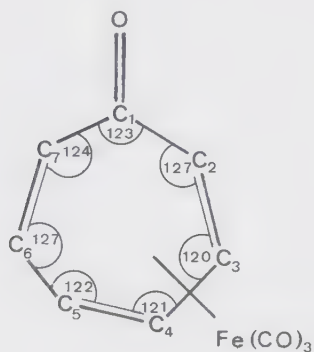
Die starke π -Akzeptorfähigkeit des Tropons wirkt sich auf die ^{57}Fe -chemische Verschiebung stark entschirmend aus [2][41]. Sie könnte durch den Anteil der mesomeren aromatischen Form P zustande kommen.

Wie bei der Diskussion des Pyron-Komplexes 17 ausgeführt worden ist, müssten, vor allem wenn der Ring aromatisch wäre, diejenigen Kopplungen, welche zum C-Atom 1 führen, $J(1,2)$ und $J(1,7)$, eine deutliche Vergrößerung erfahren; $J(6,7)$ müsste kleiner werden und sich dem aromatischen Wert 55.8 annähern, und es könnte erwartet werden, dass die Tricarbonyleisen-Einheit eine fluktuierende Koordination am Tropon eingehend würde. Ein chemisches Argument: die isolierte Doppelbindung ist hydrierbar, Röntgenstrukturanalyse: kurze C6,C7-Bindungslänge [102], und NMR-Daten [104]: für komplexierte Dien-Systeme typische Koordinationsverschiebungen der C-Resonanzen von C2, C3, C4 und C5 sowie typisch olefinische C6,C7-Kopplung zeigen, dass die Form P für den Eisenkomplex 18 ausgeschlossen werden kann.

Die Bindungen zwischen den η^4 -komplexierten C-Atomen C2, C3, C4 und C5 liegen in einer Ebene und zeigen die auch in verschiedenen andern s-cis-Butadien-Komplexen gefundenen "lang-kurz-lang"-Abstände [29][78].

Die restlichen C-Atome bilden eine Ebene, welche mit der Butadien-Ebene einen dihedralen Winkel von 47° einschliesst. Würde Aromatizität vorliegen, so müsste der ganze Ring annähernd planar sein. Für die kürzere zentrale C,C-Bindung

wird zwar eine relativ zum "Basiswert" leicht vergrösserte Kopplung gefunden, doch sind die Kopplungsdaten für die beiden terminalen Bindungen verschieden, obwohl $r(2,3)$ und $r(4,5)$ gleich sind. Es kann also keine Korrelation



erfolgen, ohne die ans Dien-System gebundenen weiteren Nachbarn zu berücksichtigen. Die unterschiedlichen Verknüpfungen - Ketogruppe an C2, konjugierte Doppelbindung an C5 - und die Ringgrösse beeinflussen die Stereochemie des restlichen Moleküls und die elektronische Umgebung der cis-Butadien-Einheit. So wird im Tropon-Komplex 18 im Vergleich zum Butadien-Komplex 3 eine Aufweitung der beiden inneren Winkel von 118° auf 120.4° resp. 121.4° gefunden. Der von C1, C2, C3 eingeschlossene Winkel beträgt 126.9° , derjenige am andern terminalen C-Atom (C4, C5, C6) 122.2° .

Da, wie erwähnt, die Ketogruppen nur sehr kleine Substituenteneffekte bewirken, darf angenommen werden, dass der

kleine Wert von $J(2,3)$ durch die Aufweitung des $C1, C2, C3$ -Winkels zustande kommt. Am andern terminalen C-Atom ist der Winkel kleiner (s. oben), und zudem steht die freie Doppelbindung in Konjugation zu $C4, C5$. $J(4,5)$ nimmt dadurch einen grösseren Wert an. Durch die Aufweitung des Dien-Oeffnungswinkels wird die $d\pi-p\pi$ -Ueberlappung zwischen Metall- und Ligandorbitalen beeinflusst. Die chemischen Verschiebungen des ^{57}Fe -Zentralatoms [2][41] reagieren auf diesen Faktor, und es scheint, dass die C,C-Kopplungen des Liganden - soweit keine Substituenten-Effekte überlagert sind - ebenso empfindlich sind auf diesen stereo-elektronischen Einfluss. Weitere Untersuchungen an cyclischen Polyolefinen, in welchen der Oeffnungswinkel vom Sechsring [105][106] ($\sim 115^\circ$) über den Siebenring [107][108] ($\sim 120^\circ$) zum Achtring [109] ($\sim 124^\circ$) anwächst, müssen erfolgen, um die obige Annahme zu bestätigen. Wie die Röntgenstrukturanalysen der (Tropon)- [102], (7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien)- [108] und (Azepin)- [107] tricarbonyleisen-Komplexe zeigen, werden die Dien-Winkel nur durch die Ringgrösse und nicht durch die verschiedenen Substituenten verändert. Es sollte also für eine bestimmte Ringgrösse ein spezifischer Wert, ein "Ring-Basiswert", existieren, der durch Substituenten-Effekte, Zentralatom und Anzahl koordinierter Zentren (η^n) variiert wird.

Der elektronenziehende Einfluss der Ketogruppe wirkt sich im komplexierten Tropon, wie die C,C-Kopplungskonstanten zeigen, nicht auf die Bindungen des Olefins aus, sondern wird über das koordinierte Metall auf die Carbonyl-Liganden übertragen. Dies bewirkt gegenüber dem Tricarbonyl(cycloheptatrien)eisen-Komplex eine erhöhte Rotationsbarriere [110] und eine Verschiebung der Resonanz des ^{57}Fe -Zentralatoms [41] nach höheren Frequenzen. Zwei C,C-Kopplungen des Tropon-Komplexes 18 sollen noch miteinander verglichen werden: die beiden Kopplungen, die zwischen dem Carbonyl-

C-Atom und C2 resp. C7 auftreten. $J(1,2)$ ist um 4.5 Hz kleiner als $J(1,7)$. Da durch die Komplexierung der s-Charakter an den terminalen C-Atomen abnimmt, wird auch $J(1,2)$ verringert.

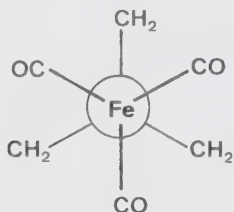
3.2.1d Bis(η^4 -1,3-Butadien)monocarbonyleisen

Die nächste Verbindung in Tabelle 23, der Bis(butadien) monocarbonyleisen-Komplex (7), gehört durch die η^4 -Koordination formal in diese Reihe. $J(1,2)$ wird durch das Ersetzen von zwei Carbonylgruppen in 3 durch einen weiteren η^4 -Dien-Liganden vergrößert. Die Resultate in Kapitel 2.1.3a haben ergeben, dass durch den Ligand-Austausch die "back-donation" verringert wurde. Da eine synergistische Wechselwirkung zwischen π - und σ -Bindungstyp besteht [111], wird auch die Donor-Bindung geschwächt. Somit ist die gesamte Dien-Metall-Bindung (σ - und π -Anteil) in diesem Komplex 7 schwächer als in 3. Den beiden Dien-Liganden bleibt der Olefin-Charakter etwas stärker erhalten, was sich in einer vergrößerten C,C-Kopplung, einer kleineren geminalen H,H-Kopplung und einer grösseren chemischen Verschiebung von C(1), verglichen mit (Butadien)tricarbonyleisen (3) äussert. Diese Ergebnisse stehen mit der erheblich grösseren Reaktionsfähigkeit der Dien-Liganden in 7 im Einklang.

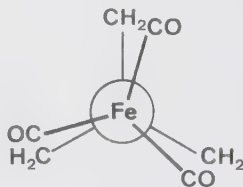
3.2.1e Tricarbonyl(trimethylenmethan)eisen

Eine Sonderstellung in der Reihe der η^4 -M(CO)₃-Komplexe nimmt Tricarbonyl(trimethylenmethan)eisen (19) ein. Obwohl er strukturisomer zu (Butadien)tricarbonyleisen ist und auch seine physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind (unpolar, farblos, ähnlicher Schmelzpunkt, leicht sublimierbar), weist er doch eigene Charakteristiken auf. Zu erwähnen ist die unterschiedliche Reaktivität bei elektrophilen Substitutionen und bei Protonierungen (Proto-

nierung von 3 ergibt 1-Methylallyl-Komplexe, z.B. 23; Deuterierungsversuche von 19 mit CF_3COOD nach Lit. Ref. [112] verliefen in diesem Fall erfolglos). Auch die Rotationsbarrieren, welche in substituierten Trimethylenmethan-Komplexen gefunden wurden, sind unerwartet hoch [46][47]. Elektronendiffraktionsuntersuchungen [113] zeigten, dass Tricarbonyl(trimethylenmethan)eisen starr ist, obwohl die Symmetrie hoch ist und keine sterischen Wechselwirkungen eine Rotation hindern. Hoffmann und Elian [114] zeigten, dass für den Uebergang von der gestaffelten Anordnung Q zur ekliptischen Anordnung R (entspricht einer Rotation um 60°) wegen der Wechselwirkung der Methylenhybridorbitale mit den Metallorbitalen eine sehr hohe elektronische Barriere überwunden werden muss.



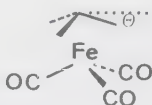
Q



R

Die Autoren machen im weiteren folgende Aussage: Wird die π -Akzeptoreigenschaft des Olefinliganden verstärkt, so wird der Bindungswinkel zwischen den Carbonyl-Liganden verkleinert. Dieser Winkel beträgt in 19 99.2° , in (Butadien) tricarbonyleisen (3) 99.0° (gemittelt). Die um 4 Hz kleinere C,C-Kopplungskonstante in 19 als in 3 wird folglich durch andere Faktoren als durch π -Akzeptoreigenschaften und Substituenteneffekte verursacht. Ebenfalls aussergewöhnlich verhalten sich Bindungslängen und Bindungsstärken im Trimethylenmethan-Komplex: Die Bindungslänge zwischen C1 und

Eisen wurde mit 193.8 pm, diejenige zwischen C2 und dem Metall mit 212.3 pm aus Elektronendiffraktionsstudien [113] bestimmt. "Extended" CNDO/2-Rechnungen [115] haben ergeben, dass die Bindungsenergien der C2,Fe und der Carbonyl-C,Fe Bindungen gleich gross sind, zwischen C1 und Fe aber nur eine schwache bindende Wechselwirkung besteht. Nach der Berechnung sind die Atomladungen von Eisen und C1 positiv, diejenigen der Methylenatome (C2) negativ. Die elektrostatischen Wechselwirkungen bewirken, dass in Tricarbonyl (trimethylenmethan)eisen keine lineare Korrelation zwischen Bindungsstärke und interatomarem Abstand besteht. Weiteren Einblick in die Bindungsverhältnisse erlauben die "extended" Hückel-Rechnungen [116], die unter Annahme der aus Röntgenstrukturanalysen [117] und Elektronendiffraktionsstudien [113] bestimmten Geometrie erfolgten. Der Trimethylenligand ist nicht planar. Die terminalen Methylen-C-Atome sind um einen Winkel θ ($\sim 12^\circ$) aus der Ebene gegen das Eisen-Atom gebogen.

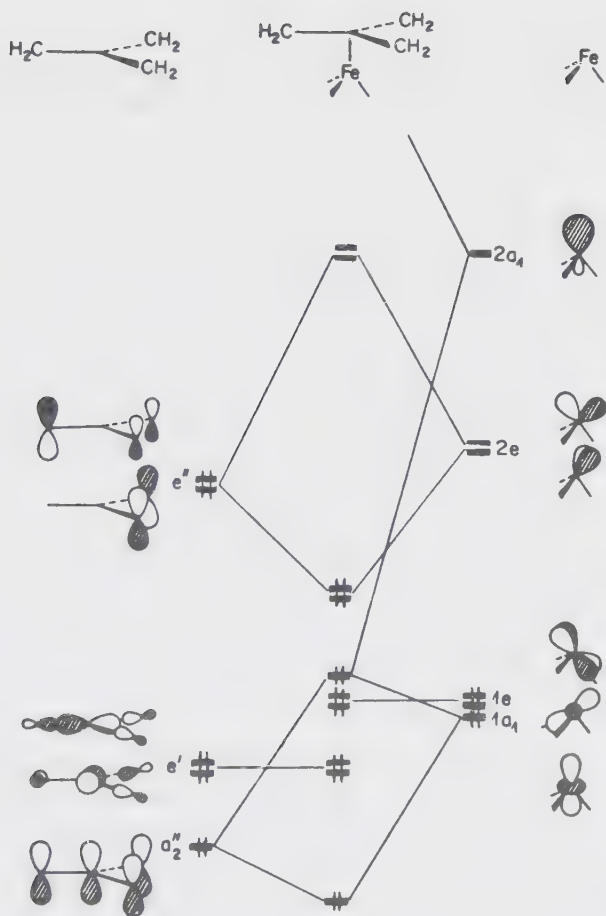


Durch dieses Abwinkeln werden die Hybridisierungen an C1 und C2 geändert. Ins C2-Orbital von a_2'' wird s-Charakter aus einem höheren unbesetzten Orbital beigemischt. Diese Hybridisierung bewirkt, dass die π -Komponente, die vom zentralen C-Atom gegen das Eisenatom gerichtet ist, verkleinert wird. Zwei andere MOs - e'' und e' - werden so gemischt, dass die CH_2 -Gruppen gegen das Eisen gerichtet sind und in der gestaffelten Konformation Q eine gute Ueberlappung mit MOs der Tricarbonyleisen-Einheit ergeben.

Werden die terminalen Wasserstoffatome noch vom Eisen weggebogen, so wird diese Hybridisierung noch verstärkt.



Dadurch, dass im Trimethylenmethan-eisen-Komplex auch die Natur des zentralen C-Atoms durch Umhybridisierung verändert wird und nicht nur C_{terminal} , wie im Butadien-Komplex (3), wird auch die auf Hybridisierungszustände empfindliche C,C-Kopplungskonstante beeinflusst. Es kann also angenommen werden, dass der Wert von 40 Hz für Eisen-komplexierte Trimethylenmethan-Systeme typisch ist.



Figur 5. MO-Schema des planaren Trimethylenmethan-Liganden und der Tricarbonyleiseneinheit in gestaffelter Anordnung [116]

3.2.2 η^3 -Komplexe

Verschiedene Arbeiten [61][62][65] zeigten, dass die H,H-Kopplungen (2J , $^3J^{\text{cis}}$, $^3J^{\text{trans}}$) - je nachdem, ob das Allyl-system exo (I) oder endo (H) zum σ - oder π -gebundenen axialen Liganden steht - beträchtliche Unterschiede aufweisen (s.a. Kapitel 2.2). Auch wurden Einflüsse auf H- und C-Verschiebungen, H,H-Kopplungen und Rotameren-Verhältnisse durch Aenderung der Elektronegativität oder der Polarisierbarkeit von X in (η^3 -Allyl)(CO) $_3$ XM-Komplexen (M = Fe, Ru) untersucht [66]. Grössere Substituenteneffekte werden vor allem bei den Abschirmungen der zu X trans stehenden Carbonyl-C-Atome beobachtet. Die Halogene verursachen an den terminalen C-Atomen der Allyl-Liganden Elektronendichte-Aenderungen, wie die C-chemischen Verschiebungen zeigen [118]. Die starke Donor-Fähigkeit des Jodids bewirkt eine Schwächung der Allyl-Metall Wechselwirkung [66] und damit die niedrigste Rotationsbarriere in der Reihe der Halogen-Komplexe. Die beim Jodid-Komplex 20 leicht vergrösserte C,C-Kopplung deutet darauf hin, dass sich die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in der Reihe X = Cl, Br, J etwas abschwächt.

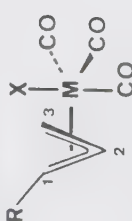
Im allgemeinen jedoch sind die Variationen der $^1J(C,C)$, welche in den η^3 -Allylsystemen gemessen wurden (Tabelle 26), sehr gering. Substituenteneinfluss des cis zur Allylgruppe stehenden Halogens und Stellung des Allyl-Systems relativ zu den andern Liganden verändern die C,C-Kopplungen nur sehr wenig. Deutlich kleiner ist nur die Kopplung des mit Ruthenium komplexierten Allylsystems in 22H. $J(1,2)$ im Komplex 23H wird durch die Methylgruppe vergrössert. Die C,C-Kopplungskonstanten der beiden Rotamere H und I eines Komplexes konnten jeweils im gleichen Spektrum nebeneinander bestimmt werden, da sich die beiden Formen bei Mess-temperatur im langsamen Austausch befinden [50]. Es zeigte sich, dass $J(C,C)$ des häufigeren endo-Isomers H jeweils

etwas kleiner ist als in der exo-Form. Die Werte der Tabelle 26 sind mit einem Fehler von < 0.5 Hz behaftet, so dass dieser Unterschied nicht auf Messungenauigkeiten beruht. Dennoch ist er zu klein, um als Entscheidungsgrundlage für die Stellung des Allyl-Liganden dienen zu können.

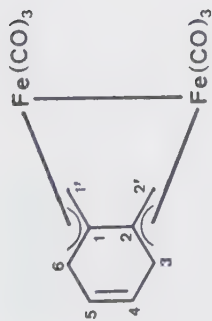
Die beiden binuklearen $6-\pi$ -Elektronen Donor-Komplexe 24 und 29 unterscheiden sich durch die Verknüpfung der beiden η^3 -Systeme, zeigen jedoch beide typischen Allylcharakter. $(\eta^3_2\text{-o-Chinodimethan})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (24) ist ein Tetramethylenethan-Komplex. Vom einfachsten Komplex dieses Typs, dem unsubstituierten $(\eta^3_2\text{-Allylen})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ist eine Valenztautomerie NMR-spektroskopisch postuliert worden [119], bei der die Fe-Fe-Achse parallel oder senkrecht zur C,C-Bindung steht, welche die beiden η^3 -Systeme verbindet. In 24 wäre das die C1,C2-Achse. Die H-Signale des Allylen-Komplexes fallen bei -10°C zu einem scharfen Singlett (1.66 ppm) zusammen. Auch die chemischen Verschiebungen der Protonen am C-Atom 1' in 24 sind, verglichen mit denjenigen des $(\eta^4\text{-o-Chinodimethan})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (14), sehr nahe beieinander (1.55 und 1.50 ppm [63]). Eine Valenztautomerie dieses Komplexes ist bis heute nicht beschrieben worden. Auch eine Röntgenstrukturanalyse ist noch nicht erfolgt, doch sind von einem Komplex 30, der eine Allylen-Einheit enthält, einige strukturelle Daten bekannt [54]: Die Fe,Fe-Achse liegt ungefähr parallel zur Verbindungsachse der beiden η^3 -Teile (C1,C1',C6 und C2',C2,C3). Die beiden Allylgruppen sind wie alle Allyl-Komplexe im festen Zustand asymmetrisch koordiniert (s. Kapitel 2.2), d.h. $\sigma\text{-}\eta^2\text{-}\pi$. Die temperaturabhängigen H- und C-Spektren dieses verwandten Komplexes 30 zeigten, dass er bei -85°C in den beiden Isomeren S und T vorliegt und bei Raumtemperatur die Isomerisierung so rasch abläuft, dass die äusseren Allylpositionen äquivalent werden.

Tabelle 26. $^1\text{J}(\text{C}, \text{C})$ -Kopplungskonstanten [Hz] (Fehler < 0.5 Hz) von η^3 -komplexierten

Allyl-Systemen

	R	M	X	J(1,2)	J(2,3)	andere Kopplungen J(1,R)
	CH_3	Fe	Cl	45.8	44.0	40.6
	H	Fe	Br	43.7		
	H	Ru	Br	42.5		
	H	Fe	Br	44.2		
	H	Fe	J	44.2		
	H	Fe	J	44.7		

I

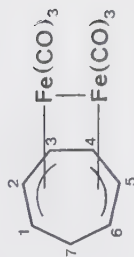


24

J(3,4)
51.2

J(1,1') J(2,3)
46.5 44.0

Fe

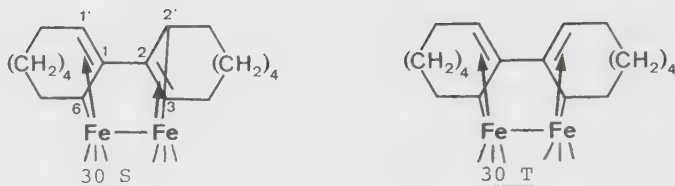


29

J(1,7)
40.0

J(1,2) J(2,3)
43.8 44.5

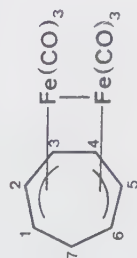
Fe



Die Numerierung bei den obigen Fragmenten wurde so gewählt wie im Komplex 24. Die C,C-Kopplungen von 24 wurden bei 22°C gemessen. Es wurden vier C-Signale beobachtet; d.h. falls ebenfalls eine Isomerisierung im obigen Sinne stattfindet, so ist sie rasch bei dieser Temperatur. Die Grösse von $J(1,1')$ weist auf einen hohen Doppelbindungscharakter dieser Bindung hin, währenddem der Wert der $J(2,3)$ einer Allyl-Kopplung entspricht, wie sie in den $(\text{Allyl})(\text{CO})_3\text{XFe}$ -Komplexen gefunden worden ist. Aussergewöhnlich gross für Allylsysteme ist die geminale H,H-Kopplung zwischen den beiden Protonen am exo-Methylen C-Atom. Da das Vorzeichen dieser $^2J(\text{H,H})$ Kopplung nicht bestimmt worden ist und auch für die beiden $^1J(\text{C1}',\text{H})$ -Kopplungen nur ein ungenauer Mittelwert bekannt ist, muss offengelassen werden, ob ein grosser Anteil des Isomeren T die gefundenen Daten erklären könnte. Es ist geplant, die Temperaturabhängigkeit des Spektrums von 24 experimentell zu untersuchen. Aus den Spektren der "eingefrorenen" Isomeren könnten dann die C,C-Kopplungskonstanten für den σ - und den π -Teil des komplexierten Allylsystems erhalten werden.

Der zweite binukleare Komplex 29 zeigt, obwohl er einen 6- π -Elektronen-Liganden enthält, $J(\text{C,C})$ -Werte, welche ungefähr gleich gross sind wie diejenigen der einfachen Allyl-Komplexe. Aus der Röntgenstrukturanalyse [120] geht hervor, dass die Verbindung eine Spiegelebene besitzt, welche die Fe,Fe- und die C3,C4-Bindung halbiert und durch C7 verläuft.

Tabelle 27. Bindungsabstände $r(\text{C}, \text{C})$ [pm] und $^1\text{J}(\text{C}, \text{C})$ -Kopplungskonstanten [Hz] von $(\eta^3\text{-Cycloheptatrien})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (29) [120]



Bindung	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	6,7	7,1
$r(\text{C}, \text{C})$	139.4	140.2	145.8	139.7	141.2	150.1	149.5
$\text{J}(\text{C}, \text{C})$	43.8	44.5		44.5	43.8	40.0	40.0

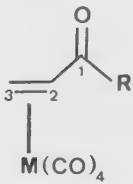
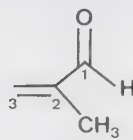
Die beiden Allylsysteme sind terminal durch eine deutlich längere Bindung (C3,C4) verknüpft und bilden keine gemeinsame Ebene. Es findet also keine Konjugation über die sechs C-Atome 1 bis 6 statt, und die Koordination kann als $\text{Bis}[(\eta^3\text{-Allyl})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ beschrieben werden. Die 18-Elektronen-Regel für die Eisenatome wird durch die Bildung einer σ -Bindung zwischen den beiden Eisenatomen erfüllt. Die beiden Allylsysteme sind wiederum unsymmetrisch an die Metallzentren koordiniert, charakteristisch für diesen Komplextypus (s. Kapitel 2.2). In Lösung mittelt sich diese Asymmetrie aus. Aus Symmetriegründen kann J(3,4) nicht erhalten werden. Der an Stelle des Halogens in den einfachen Allyl-Komplexen (4, 20, 23) getretene Fe-Ligand vermag ebensowenig wie die Halogene die C,C-Kopplung sichtbar zu beeinflussen.

3.2.3 η^2 -Komplexe

Zur Ermittlung der C,C-Kopplungen in Olefintetracarbonyl-Komplexen stand keine Verbindung zur Verfügung, die einen reinen Kohlenwasserstoff-Liganden ohne Heteroatome enthielt. Die beiden Tetracarbonyl(ethylen)metall-Komplexe (Metall = Eisen [121], Ruthenium [122]) eignen sich sowohl aus Symmetriegründen als auch wegen ihrer extremen Instabilität nicht. Vom Tetracarbonyl(ethylen)eisen liegen einige Daten vor (H-chemische Verschiebung: 2.48 ppm, Bindungswinkel und -längen aus Gasphasen-Elektronendiffraktionsstudien) [123], doch der Ruthenium-Komplex ist nur IR-spektroskopisch nachgewiesen worden [122]. Man stellt wiederum fest, dass die Werte der Ruthenium-Komplexe in Tabelle 28 wie bei den η^4 - und η^3 -Beispielen signifikant um einige Hz kleiner sind als diejenigen der Eisen-Komplexe. Die Werte zwischen den C-Atomen der Doppelbindung sind erstaunlich hoch, verglichen mit den "Basiswerten" der η^4 -Komplexe. Wie gezeigt

worden ist (Tabelle 24), ist der Einfluss eines $-\text{COOCH}_3$ -Substituenten auf die C,C-Kopplung vernachlässigbar klein (< 1 Hz). Der Einfluss einer Aldehydgruppe ist am Beispiel eines aromatischen Systems ebenfalls gezeigt worden. Die bis heute publizierten $J(\text{C},\text{C})$ -Werte erlauben die Verwendung von näherungsweise gleichen additiven Substituenteninkrementen für olefinische und aromatische Systeme. Durch die Aldehydfunktion werden die Kopplungen jeweils ein wenig verkleinert. Berücksichtigt man nun die Substituenteneffekte in den Komplexen 5, 25, 26 und 27, so dürften die "Basiswerte" für C,C-Kopplungen in Ethylen-Liganden von Tetracarbonyleisen-Komplexen bei 46 Hz, bei Tetracarbonylruthenium-Komplexen bei 44.5 Hz liegen. Sie sind somit deutlich höher als in den η^4 -Systemen und sprechen wie Ergebnisse aus Kapitel 2.3 für die grössere En-Aehnlichkeit der η^2 -komplexierten Liganden, verglichen mit den η^4 -komplexierten Dienen.

Tabelle 28. $^1\text{J}(\text{C},\text{C})$ -Kopplungskonstanten [Hz] (Fehler ≤ 0.5 Hz) von freien und η^2 -komplexierten En-Liganden

Komplex	R	M	J(2,3)	andere Kopplungen J(1,2)
	H	-	$68 \pm 2^{1)}$	51.5
	<u>5</u> H	Fe	45.2	50.6
	<u>25</u> H	Ru	44.0	49.2
	OCH_3	-	$68.5 \pm 2^{1)}$	70.0
	<u>26</u> OCH_3	Fe	47.2	73.3
	<u>27</u> OCH_3	Ru	45.5	66.2
		-	69.3	49.2

- ¹⁾ Da die chemischen Verschiebungen von C2 und C3 in Acrolein sehr nahe beieinander liegen (21 Hz bei 50.3 MHz), musste J(2,3) berechnet werden aus $\Delta\delta(\text{C2}-\text{C3})$ (s.a. Kapitel 3.3.2). Dies ergab den relativ ungenauen Wert von 68 ± 2 Hz. Daher wurde J(2,3) in Methacrolein bestimmt. Sie ist durch den Methylgruppeneinfluss um etwa 2.4 Hz zu gross, wie der Vergleich der C,C-Kopplung von Ethylen (67.6 Hz) und Propen (70 Hz) [96] zeigt.

3.2.4 Zusammenfassung

Je grösser $^1J(C,C)$, desto ausgeprägter ist nach der einfachen Hybridisierungsabhängigkeit der s-Charakter der Bindung. Dies kann auch in den Olefinmetallcarbonylen angewendet werden. Aus der Zunahme der C,C-Kopplungskonstanten von η^4 - zu η^2 -koordinierten Olefin-Liganden ist ersichtlich, dass der Doppelbindungscharakter in den η^2 -Liganden höher ist als in den η^4 -Dienen. Auch die in den koordinierten Alkenen bestimmten Bindungslängen, die etwas kürzer sind als diejenigen in den Dienen (s. Kapitel 2), weisen in dieselbe Richtung. Bei den 1,3-Dienen erfolgt eine Delokalisation der π -Bindungen über fünf Zentren - die zentrale C,C-Bindung wird ebenfalls in die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung einbezogen -, währenddem sich die Alken-Metall-Wechselwirkung der η^2 -Systeme nur auf drei Zentren ausdehnt. Möglicherweise hängt damit auch zusammen, dass die Stabilität der (η^2 -Olefin)tetracarbonyle wesentlich geringer ist als diejenige der (η^4 -Dien)tricarbonyle. Die vorliegenden C,C-Kopplungen lassen die folgenden Gesetzmässigkeiten erkennen: Die $J(C,C)$ -Werte sind typisch für einen bestimmten Bindungstyp und für das Metall (Tabelle 29). Je stärker die Ligand-Metall-Wechselwirkung ist, desto kleiner werden die C,C-Kopplungen. Die Substituenteneffekte, welche in organischen Molekülen beobachtet werden, finden sich in abgeschwächter Form auch in den Komplexen. Wird ein am Metall cis zum organischen Liganden stehender Ligand ausgetauscht, wie das in der Allylreihe erfolgt ist, so wird die C,C-Kopplung wenig beeinflusst. Als Beispiel für den trans-Effekt liegt nur der Bis(Butadien)monocarbonyl-eisen-Komplex vor (s. Kapitel 2.1.3a); gestützt auf diesen allein können keine weiteren Aussagen gemacht werden. Mit Hilfe der nun bekannten "Basiswerte" sollte man aber unter Berücksichtigung der Substituenteneffekte die Zuordnung zu einem bestimmten Bindungstyp vornehmen können.

Tabelle 29. Typische J(C,C)-Werte [Hz]

Bindungstyp	Metall		
	Fe	Ru	Os
η^4	43.5 ± 0.5	42.3 ± 0.5	39.0 ± 1.0
η^3	44.2 ± 0.5	43.0 ± 0.5	
η^2	46.0 ± 1.0	44.0 ± 1.0	

3.3 Messung der C,C-Kopplungskonstanten, Experimentelle Techniken und Probleme

Die Technik der Messung von C,C-Kopplungen in Verbindungen mit natürlicher Häufigkeitsverteilung der C-Isotope ist erst einige Jahre alt. Die Ausstattung der Puls-Spektrometer mit leistungsfähigen Computern und Speichersystemen (Disk), und in neuerer Zeit die Entwicklung der Puls-Sequenz-Technik, ermöglichen die folgenden Methoden, die kurz beschrieben werden: 1. "Block averaging", 2. "Double precision", 3. "Pulse sequence" (DQBAX). Allen Techniken gemeinsam ist, dass die Spektren immer unter H-Rauschentkopplung aufgenommen wurden.

3.3.1 "Block averaging"

Die Block-Technik wird ausführlich im Lehrbuch von Martin et al. [125] beschrieben und wurde auch von Bachmann [1] zur Messung der C,C-Kopplungen in (Butadien)tricarbonsäuren (3) verwendet. Sie hat zwei entscheidende Nachteile. Dadurch, dass nur die Hälfte des Kernspeichers zur Spektrenakkumulation zur Verfügung steht - die andere Hälfte wird zur Speicherung der akkumulierten Blocks benötigt - können

die Spektren nur mit einer spektralen Breite von wenigen hundert Hz aufgenommen werden, sodass für jedes C-Signal eine separate Messung erfolgen muss. Zudem ist vor der Akkumulation eine korrekte Phaseneinstellung erforderlich, da sonst die Basislinie driftet, wie das von Jakobsen et al. [88] an einem Beispiel illustriert wird.

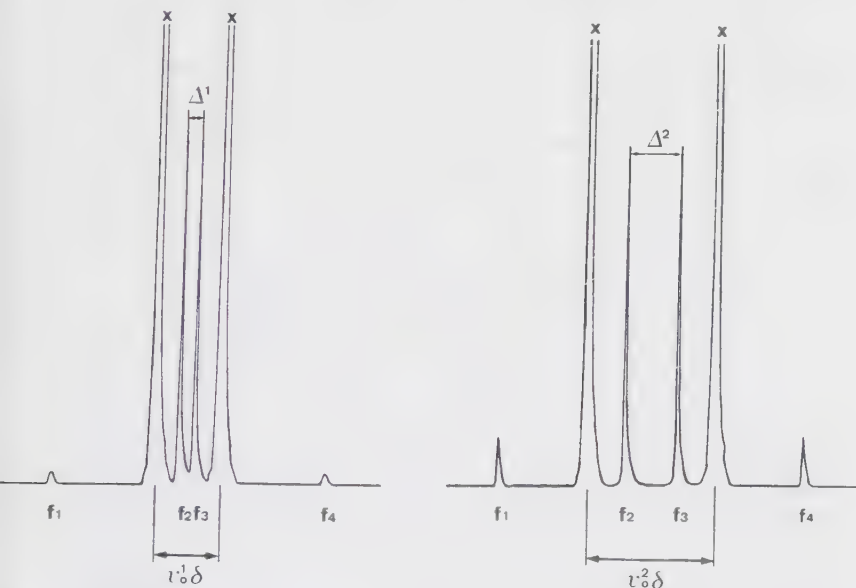
3.3.2 "Double Precision"

Unser NMR-Spektrometer XL-100-12, dessen 620L-16K-Computer mit einer Disk-Einheit versehen ist, erlaubt Spektren mit grösserem dynamischem Bereich zu messen durch Akkumulation mit "double precision" (31 bit Wortlänge und 65 K Worte). Beim XL-200 können durch "floating point" Fourier-Transformation schwache Signale neben sehr starken ebenfalls besser erfasst werden. Üblicherweise wurden die Spektren mit Spektralbreiten von 2-3000 Hz und mindestens 4 s Akquisitionszeit aufgenommen. Die Dehnung des Spektrums auf 1 cm/2 Hz erlaubte eine Ausmessung der Kopplungen auf ± 0.2 Hz. Für die Aufnahme dieser Spektren war eine ausgezeichnete Magnetfeld-Homogenität erforderlich, die auch über 24 bis 48 Stunden konstant blieb. Die Wahl der Spinnerfrequenz musste so erfolgen, dass eine Verwechslung und ein Zusammenfallen mit den C,C-Satelliten ausgeschlossen werden konnte. Die Probenkonstruktion des XL-200 erlaubt eine Spinnerfrequenz von 10-12 Hz, sodass die Spinner-Seitenbanden (SSB) in die Flanken des Hauptsignales zu liegen kamen. Diejenige des XL-100-12 lässt diese langsame Rotation nicht zu, sodass sich eine Spinner-Frequenz von 28-35 Hz als günstig erwies. Die Bereitstellung der Probenröhrchen und die Kühlung während den Messungen wurden in Kapitel 2.4 beschrieben. Hier soll noch speziell die Verwendung der Mikrozelle erwähnt werden. Da die meisten Komplexe in d_6 -Benzol, CD_2Cl_2 , $CDCl_3$ oder Freon-21 sehr gut löslich

sind, konnten konzentrierte Lösungen hergestellt werden. Um auf dem XL-200 die erforderliche Hochauflösung zu erreichen, muss die Füllhöhe im 10 mm Röhrchen ca. 4 cm betragen. Dies entspricht einer Lösungsmenge von ca. 3 ml. Kann eine gegebene Substanzmenge im Volumen der kugelförmigen Mikrozelle (0.4 ml) gelöst werden, so wird eine Signal-zu-Rauschen (S/N)-Verbesserung gegenüber dem normal gefüllten (4 cm Füllhöhe) 10 mm Röhrchen um 2.4 erreicht [126]. Zudem hat sich erwiesen, dass durch die sphärische Geometrie der Mikrozelle auch die Linienbreite beim XL-200 besser ist (0.6 Hz gegenüber 0.9 Hz im 100 mm Röhrchen) [126]. Grosses S/N und gute Linienform sind unabdingbare Voraussetzungen, um innerhalb 12 bis maximal 48 Stunden die intensitätsschwachen Signale der ^{13}C , ^{13}C -Isotopomeren beobachten zu können. Die Messungen erfolgten fast ohne Ausnahme unter Verwendung der Mikrozelle. Da Homogenität und Stabilität des XL-100-12-Spektrometers ausgezeichnet waren, konnten die meisten Spektren damit aufgenommen werden. Die Spektren auf dem Gerät mit höherer Feldstärke (50.3 MHz) wurden in denjenigen Fällen aufgenommen, wo der AB-Charakter zweier nahe beieinander liegender Resonanzen vermindert werden konnte, sodass die beiden intensitätsschwächeren, äusseren Linien (f_1 und f_4) beobachtbar wurden. Zusammen mit der Pulssequenz von Freeman [127] konnte so die C,C-Kopplung zwischen C1 und C2 in 1,3-Cyclohexadien bestimmt werden, obwohl die Differenz der chemischen Verschiebungen ($\delta\text{C1}-\delta\text{C2}$) bei 25.2 MHz nur 35 Hz, die Kopplung aber erwartungsgemäss ca. 70 Hz beträgt. Die beiden (C2,C3)-Kopplungskonstanten von Acrolein und Acrylsäuremethylester wurden unter Vernachlässigung des erfahrungsgemäss kleinen Isotopieeffekts (< 1 Hz) aus den $\nu_{\text{O}\delta}$ - und den Δ -Werten von Spektren bei 25.2 MHz und 50.3 MHz berechnet (Figur 6). Ihr Fehler ist deshalb grösser (± 2 Hz) als derjenige der andern Tabellenwerte.

XL-100-12: $\nu_O^1 = 25.2 \text{ MHz}$

XL-200: $\nu_O^2 = 50.3 \text{ MHz}$

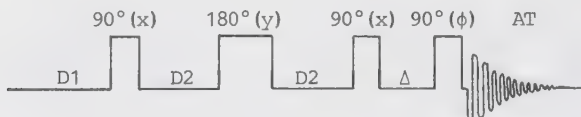


Figur 6: $A(^{13}C)B(^{13}C)$ Spektren bei verschiedenen Feldstärken;
 X: Signale der $^{13}C, ^{12}C$ -Isotopomere $A(^{12}C)B(^{13}C)$ und
 $A(^{13}C)B(^{12}C)$

Auch wenn Magnethomogenität und Feldstabilität sehr gut und die Messlösungen frei von paramagnetischen Verunreinigungen und entgast sind, so ist doch die Linienbreite des Hauptsignals am Fuss so breit, dass mit den beiden beschriebenen Techniken meistens nur die 1J -Kopplungen beobachtet werden können. Die "long-range" C,C-Kopplungen liegen in den Flanken des Hauptsignals. Ihre Bestimmung ist nun mit einer Puls-Sequenz-Technik möglich.

3.3.3 "Pulse sequence" DQBAX

In der von Freeman et al. [91] entwickelten Puls-Sequenz werden die Signale der ^{12}C , ^{13}C -Isotopomere und ihre SSB unterdrückt. Für einen totalen Pulszyklus sind 32 Sequenzen erforderlich, deren Puls-Diagramm wie folgt lautet:



Die Puls-Sequenz $90^\circ(x)$ -D2- $180^\circ(y)$ -D2- $90^\circ(x)$ erzeugt zwei Signal-Komponenten. Die eine stammt von denjenigen Molekülen mit einem isolierten ^{13}C -Kern allein (S_0) und die andere von denjenigen Molekülen mit zwei gekoppelten ^{13}C -Kernen (S_2). S_0 ist sehr viel stärker als S_2 und wird unterdrückt, indem die Receiver-Phase so eingestellt wird, dass nur das S_2 -Signal erfasst wird. S_2 kommt durch die Kohärenz der beiden Energieniveaus $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$ (sog. Doppel-Quanten-Kohärenz) zustande. D2 muss die folgende Bedingung erfüllen, um zwischen den mit $J(\text{C,C})$ gekoppelten Spins einen maximalen Transfer an Kernmagnetisierung zu erhalten:

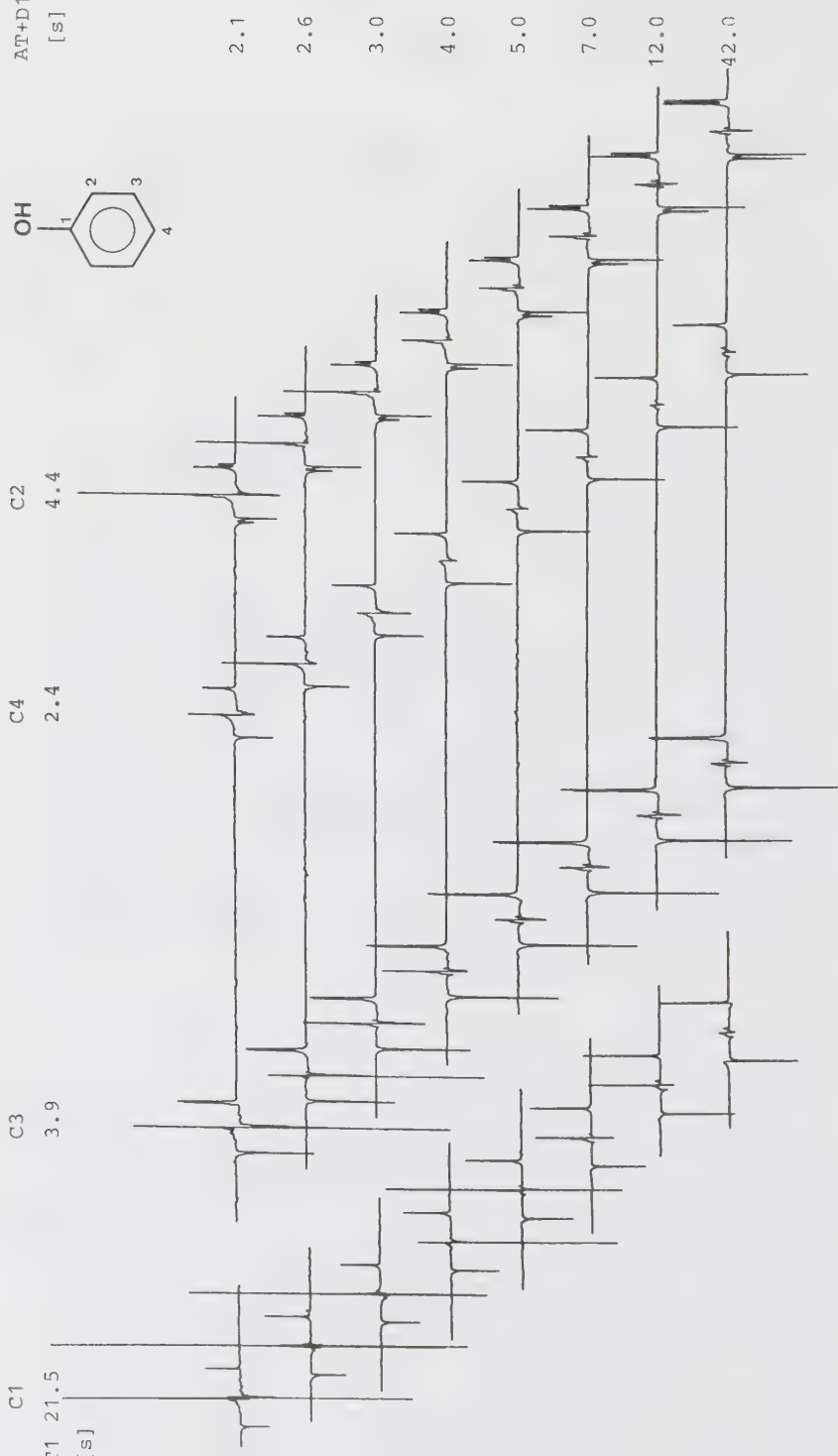
$$D2 = \frac{(2N + 1)}{4JCC} \quad (1) \quad N = 0 \text{ oder ganze Zahl}$$

Wird JCC und N ungünstig gewählt, so kann die Intensität der Signale sehr klein oder sogar null werden. Die Beziehung (1) muss auch für die im Molekül erwartete Kopplungskonstante J_{eff} gelten, sodass JCC und N entsprechend der Bedingung (2) gewählt werden müssen.

$$\frac{2N + 1}{4JCC} = \frac{2N + 1}{4J_{\text{eff}}} \quad (2)$$

$$J_{\text{eff}} = JCC (2N + 1) \quad (3)$$

Es ist also vorteilhaft, die ungefähre Grösse der zu erwartenden J_{eff} zu kennen, um JCC und N geeignet wählen zu können, da sonst mehrere Messungen mit variierten Parametern nötig werden. Zur Messung der ^1J -Kopplungen kann $N=0$ gesetzt werden und JCC zwischen 40 und 80 Hz. D2 wird dann genügend kurz, sodass kein Abbau der γ -Magnetisierung erfolgt. Sollen auch noch Signale von "long-range"-Kopplungen beobachtet werden können, muss $N \neq 0$ gesetzt werden. An die Puls-Sequenz schliesst sich der kurze Delay Δ an ($\sim 10 \mu\text{s}$), währenddem die Radiofrequenzphase zurückgestellt wird (Reset); dann erfolgt der Beobachtungspuls $90^\circ(\phi)$ und anschliessend die Akquisitionszeit AT. Die ganze Sequenz beginnt mit einem Delay D1, der das dreibis fünffache von T1, der Spin-Gitter-Relaxationszeit, des entsprechenden ^{13}C -Kerns betragen sollte. Dies verlängert bei schlecht relaxierenden Kernen die Messzeit immens. Um den Einfluss zu klein gewählter D1-Werte experimentell zu ermitteln, wurde von Phenol eine Serie Spektren mit variierten D1-Zeiten aufgenommen. Das Resultat (Figur 7) erlaubt folgende Schlüsse: Sind Delay-Zeit D1 und Akquisitionszeit AT zusammen doppelt so gross wie die Relaxationszeit des ^{13}C -Kerns, so ist das Hauptsignal des ^{13}C , ^{12}C -Isotopomeren nur noch ein Bruchteil des Signals des ^{13}C , ^{13}C -Isotopomeren (Satellitensignal). Die Intensität der Satelliten hängt vom T1-Wert des gekoppelten Kerns ab. Man sieht, dass bei C2 die äusseren beiden Linien, welche von der Kopplung von C2 mit C1 stammen, durch die lange Relaxationszeit von C1 bei $D1 + AT = 2.1 \text{ s}$ sehr viel schwächer sind als die inneren beiden Linien. Mit zunehmendem $D1 + AT$ wachsen die Intensitäten an, bis sie beim doppelten T1-Wert gleich gross sind wie die beiden inneren Linien, die von der Kopplung mit dem schneller relaxierenden Kern C3 herrühren. Es empfiehlt sich also, für Messungen der "long-range"-Kopplungen $D1 + AT$ genügend lang



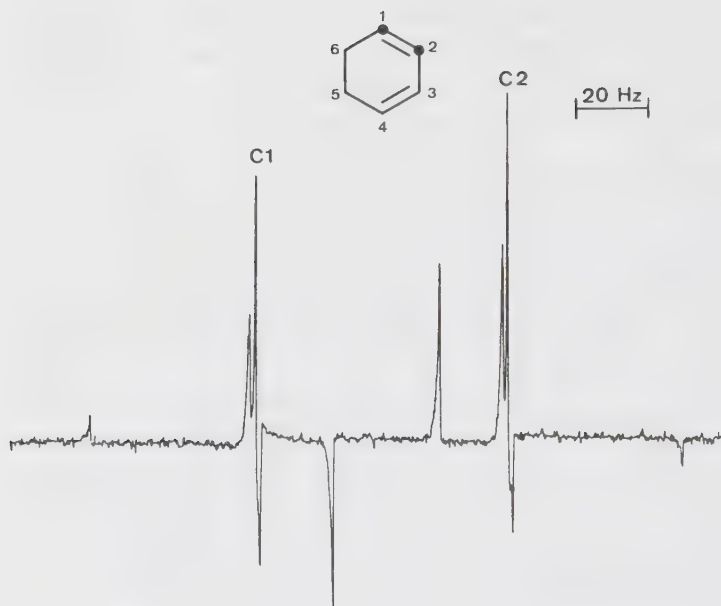
Figur 7. DQ-BAX-Spektrum von Phenol: Intensitätsabhängigkeit der Signale von T1 [127] und AT+D1

zu wählen; indessen können die grösseren ^1J -Kopplungen auch dann noch gut beobachtet werden, wenn die Bedingungen $D1 + AT = 5 T1$ nicht erfüllt wird. Mit der Verkürzung von D1 kann aber eine drastische Verkürzung der Messzeit erreicht werden. Dies ist vor allem für die metallorganischen in Lösung wenig stabilen Verbindungen von Vorteil.

Die Abbildung des Cyclohexadien-Spektrums (Figur 8) zeigt den AB-Charakter der 70 Hz auseinander liegenden Hauptsignale. Beim Signal des C1 müsste noch die $J(1,6)$ -Kopplung sichtbar sein. Durch die Wahl der Parameter $JCC = 4.0$, $N=0$ wird aber die Kopplung von 40.5 Hz gerade ausgelöscht.¹⁾ Sie musste in einem andern Experiment bestimmt werden. An der Stelle des Hauptsignals treten Signalaufspaltungen durch "long-range"-Kopplungen auf.

Die Puls-Sequenz-Methode hat den Vorteil, dass das Hauptsignal, dessen SSB und die Signale von Verunreinigungen - je nach T1 und gewählten AT + D1 - sehr klein gehalten oder sogar ausgelöscht werden können. Sie hat den Nachteil, dass durch eine ungeeignete Wahl der Parameter JCC und N die Intensität von ^{13}C , ^{13}C -Satelliten annulliert wird, sodass eine Variation der Parameter erfolgen muss. Die erforderliche Anzahl Transients (NT) hängt wie bei den ersten beiden Techniken stark von der Konzentration der Lösungen ab. Sie variiert von 1500 Transients der 90%igen Phenollösung bis zu 30'000 Transients des Tricarbonsyl(cyclopentadien)eisen-Komplexes (13) (40%). Mit der Entwicklung der Methoden zur Messung der C,C-Kopplungskonstanten hat sich ein weites Feld von Daten eröffnet, die Einblicke in die Bindungsverhältnisse der metallorganischen Komplexe erlauben.

¹⁾ Anwendung von Glg. (3).



Figur 8. DQ-BAX-Spektrum des $^{13}\text{C}_1, ^{13}\text{C}_2$ -Isotopomeren von 1,3-Cyclohexadien

(XL-200, spektrale Breite (SW) = 1000 Hz,
AT = 8 s, D1 = 10 s, N=0, NT = 3300,
Konzentration 80%)

4. WEITERE UNTERSUCHUNGEN AN (1,3-BUTADIEN)TRICARBONYL- EISEN, -RUTHENIUM UND -OSMIUM

4.1 Der Carbonylgruppenaustausch

Dem Austausch der Carbonylgruppen in den Olefin-Metall-carbonyl-Komplexen wurde in den letzten Jahren grosses Interesse entgegengebracht. Viele C-NMR-Untersuchungen bei variabler Temperatur dienten dazu, innerhalb eines Komplextypus eines bestimmten Metalles ((En)(CO)₄M [128a], (Dien)(CO)₃M [1]) den Einfluss des olefinischen Liganden auf die Aktivierungsparameter zu untersuchen. Nur wenige Arbeiten beschäftigten sich mit der Abhängigkeit der Parameter vom Metall. Der Vergleich innerhalb der Gruppe Eisen-Ruthenium-Osmium beschränkte sich auf die beiden ersteren [82][129][130]. Durch die Synthesen der (Butadien)tricarbonylmetall-Komplexe von Ruthenium und Osmium konnten einige Parameter, die die Carbonylgruppen und deren Austausch betreffen, bestimmt werden. Sie sind zusammen mit Angaben aus der Literatur in Tabelle 29 enthalten.

Für die Unterschiede, die bei (Dien)tricarbonyleisen-Komplexen auftreten, werden Faktoren wie Flexibilität [1], Oeffnungswinkel [2] und π -Akzeptor-Fähigkeit [8] des Dien-Liganden verantwortlich gemacht. Es sind erst sehr wenige (Dien)tricarbonylruthenium- und analoge Osmium-Komplexe bekannt, und die in Tabelle 29 aufgeführten Werte spiegeln einige Unterschiede wider, die für den Ersatz des Zentralatoms innerhalb analoger Komplexe typisch zu sein scheinen.

Die bei den (En)tetracarbonylmetall-Komplexen gefundene höhere freie Aktivierungsenthalpie der Carbonylrotation der Ruthenium- verglichen mit den Eisen-Komplexen wird auch bei (Dien)tricarbonylmetall-Komplexen gefunden. Das

Tabelle 29. C-chemische Verschiebungen $\delta(\text{CO})$ [ppm] im "fast"- und "slow-exchange"-Bereich. Koaleszenztemperaturen T_c , freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger_{298}$ und Geschwindigkeitskonstanten bei T_c k_{koal}

	CO_{ap}	CO_{bas}	$\text{CO}^1)$	$\Delta\nu(\text{ap-bas})$	T_c	$\Delta G^\ddagger_{298}$ ²⁾	k_{koal}	Lit.
				[Hz]	[°C]	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	10^{-2}	
(Butadien)Fe(CO) ₃	<u>3</u>	216.9	210.9	212.9	152.7	-65	10.5	3.39 [1]
(Butadien)Ru(CO) ₃	<u>2</u>	202.7	196.7	198.0	151.4	+12	13.3 ³⁾	3.36 [d.A.]
(Butadien)Os(CO) ₃	<u>1</u>	177.0	171.4	173.0	141.7	+20	13.8 ³⁾	3.15 [d.A.]
(Cyclohexadien)								
Fe(CO) ₃	<u>11</u>	215.8	211.1	212.7	118.7	-75	8.8	2.64 [1]
(Cyclohexadien)								
Ru(CO) ₃	<u>12</u>	202.9	197.9	199.1	123.5	-21	12.5	2.80 [129]

¹⁾ Ausgemittelt im "fast-exchange"-Bereich.

²⁾ Berechnet mit Hilfe der Eyring-Gleichung: $\Delta G^\ddagger = 4.57 T_c (9.97 + \lg \frac{T_c}{\Delta\nu})$ [cal/Mol] [37].

³⁾ $T_c \pm 5^\circ\text{C}$ ergibt eine Vertrauensgrenze von $\pm 0.3 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ für $\Delta G^\ddagger$.

Ansteigen von $\Delta G^\ddagger$ mit zunehmender Metallatommasse ist in Komplexen der Gruppe VIB (Cr, Mo, W) [130] ebenfalls beobachtet worden. Erstaunlich hoch sind die Koaleszenztemperaturen von 2 und 1 resp. 12 verglichen mit denjenigen von 3 resp. 11. Die Koaleszenztemperaturen des (1-4- η^4 -1,3,5,7-Cyclooctatetraen)tricarbonyleisen- und des Ruthenium-Komplexes hingegen sind gleich. Sie liegen sehr tief (-113°C) [130] im Vergleich zu denjenigen von (Butadien)-(2) und (Cyclohexadien)tricarbonylruthenium (12). Die in der Literatur zitierten Olefineisen-Komplexe mit $T_c > 0^\circ\text{C}$ und Aktivierungsenergien E_a von 12-15 kcal/Mol (zum Vergleich: E_a von 3 beträgt 9.5 kcal·Mol⁻¹) zeichnen sich durch eine Fe-C σ -Bindung aus. Die chemischen Verschiebungen sind nach Arbeiten von Cotton [130] und Takats [128b] empfindliche Grössen für Donor-Akzeptoreigenschaften der Komplexe. Die Carbonyl-Verschiebungen gehen nach tieferer Frequenz, wenn die Metall-Carbonyl Rückbindung sinkt. Dieser Trend wird in der Reihe 3,2,1 gefunden. Genau gleich verhalten sich die chemischen Verschiebungen von an Eisen, resp. Ruthenium gebundenen Phosphorliganden [129]. Gegenüber dem Dien steigt die Elektronen-Donatorfähigkeit der $M(\text{CO})_3$ -Einheit von $M = \text{Fe}$ über $M = \text{Ru}$ zu $M = \text{Os}$, und das ist für Takats [128b] gleichbedeutend mit der Zunahme des Anteils der sechsfach koordinierten VB-Grenzstruktur (B) (vgl. Kapitel 1). Dies steht im Einklang mit der aufgrund der geminalen $^2J(\text{H},\text{H})$ und der C-Verschiebung postulierten zunehmenden Umhybridisierung der terminalen C-Atome nach sp^3 in dieser Reihe. Zur Position der Liganden in der trigonalen Bipyramide sollen nochmals die Arbeiten von Cotton [130] und Takats [128b] herangezogen werden. Strukturelle Untersuchungen von (Olefin)tetracarbonyleisen-Komplexen (Kapitel 2.3) und IR-spektroskopische Daten von (Halogenolefin)eisentetracarbonylen [131] zeigen, dass trigonal-bipyramidale Strukturen vor-

liegen, wobei der Olefin-Ligand immer eine equatoriale Position einnimmt. In dieser Stellung beeinflusst die π -Wechselwirkung zwischen den Metall-Orbitalen und den π^* -Orbitalen die Olefin-Eisen-Bindungsstärke und somit auch den Carbonylaustausch. Wird anstelle des Diens ein Ligand gewählt, der stärkere σ -Donor-, aber schwächere π -Azeptor-Eigenschaften aufweist, wie das bei den (Amin) $(CO)_3Fe$ -Komplexen der Fall ist, so besetzt dieser bevorzugt die axiale Position. Nimmt also in den Butadien-tricarbonylen 3,2,1 der sechsfach-Koordinationscharakter zu (B) - d.h. Verstärkung der σ -Donatorbindung C1,M und C4,M - so wird C1 und C4 vermehrt die axiale Position einnehmen. Der andere Teil des Butadien-Liganden, der π -gebunden ist, nimmt eine equatoriale Position ein. Er wurde von Jenny [2] als η^3 -Allylrest (C) formuliert. Da auch der η^3 -Allyl-einheit ein rasch racemisierendes System zugrunde liegt (Kapitel 2.2), kann der Butadien-Ligand als im raschen Gleichgewicht der drei Formen $\sigma, \sigma, \eta^2-\pi$, $\eta^2-\pi, \sigma, \sigma$ und $\sigma, \eta^2-\pi, \sigma$ -System vorliegend verstanden werden.



Aufgrund der Koordinationsverschiebungen (s. Kapitel 2.1.1) [132], der H,H- (s. Kapitel 2.1.1) und C,C-Kopplungskonstanten (s. Kapitel 3.2.1a) wird in der Fe,Ru,Os-Reihe ein Anstieg des σ -Bindungscharakters der C1,M-Bindung festgestellt. Demnach sollte die Racemisierung im Ruthenium (2)- und vor allem im Osmium-Komplex (1) erschwert sein. Experimentell konnte dies noch nicht bestätigt werden (s.a. Versuch von Jenny [2]).

4.2 Spin-Gitter-Relaxation der ^{13}C -Kerne von (Butadien)tricarbonsylmetall-Komplexen

4.2.1 Anwendung der T1-Werte für die Messtechnik

Bis heute sind nur wenige T1-Messungen an metallorganischen Verbindungen ausgeführt worden [22][132][133], die sich jedoch entweder mit σ -gebundenen organischen Liganden oder aber mit Substituenten am komplexierten π -System befassen. Aus folgenden Gründen ist es wünschbar, die Relaxationszeiten zu kennen. Die drei (1,3-Butadien)tricarbonsylmetall-Komplexe 1, 2 und 3 können dabei als Modellverbindungen für ähnliche Systeme (η^2 , η^3) verwendet werden.

- a) Die meisten Komplexe sind als Festkörper bei -20° über Monate hinaus stabil. In Lösung beginnt die Zersetzung sehr rasch und schreitet mit zunehmender Konzentration der paramagnetischen Zersetzungsprodukte immer schneller voran. So zeigen NMR-Spektren von gelösten Komplexen nach 12 bis 24 Stunden alle Nachteile einer paramagnetisch verunreinigten Probe (Linienverbereiterungen, dadurch schlechte Auflösung und schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis S/N). Die für eine Spinsystem-Analyse erforderliche Hochauflösung (Bsp. Figur 1) wird nicht mehr erreicht. Aus diesem Grund ist man darauf angewiesen, in möglichst kurzer Zeit ein Spektrum aufzunehmen. Dies kann nur geschehen, wenn die Pulsparameter optimal gewählt werden, was wiederum die Kenntnis der Relaxationszeiten voraussetzt.

In direktem Zusammenhang mit dem Dipol-Dipol-Relaxationsmechanismus steht auch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit. Solange die "extreme narrowing condition" erfüllt ist - was mit den gewählten Lösungsbedingungen erreicht wurde (s. exp. Teil 4.2.4) - werden protonenträgende C-Atome dadurch, dass die Korrelations-

zeit τ_c temperaturabhängig ist [134], bei tiefen Temperaturen sehr effizient relaxiert (Glg. 6)).

Kürzere Relaxationszeiten erlauben schnellere Pulsraten. Zudem kann bei Messungen bei tieferer Temperatur als der normalen Proben temperatur (XL-100-12: 28°C, XL-200: 24°C) die Zersetzungsrate wesentlich vermindert werden.

- b) Die T1-Werte voll Dipol-Dipol-relaxierter C-Kerne in starren Molekülen sind abhängig von der Anzahl direkt gebundener H-Atome. Dies kann als Zuordnungshilfe dienen [135]. Wird diese Abhängigkeit nicht gefunden, so kann auf eine segmentelle Beweglichkeit geschlossen werden [136].
- c) Die Bestimmungen des Kern-Overhauser-Faktors (NOE) und der Relaxationszeiten (T1) der nicht-protonentragenden Carbonyl-C-Atome sollen zeigen, ob die Protonen des Butadienseiten dipolaren Relaxationsanteil liefern oder nicht. Dadurch würden die erwarteten langen Relaxationszeiten soweit verkürzt, dass Messbedingungen gewählt werden könnten, welche gleichzeitig sowohl die Beobachtung der Olefin- als auch der Carbonyl-C-Atome erlauben. Sollten sich die T1-Werte als zu verschieden erweisen, so müssten die Spektren unter Verwendung verschiedener Parametersätze aufgenommen werden, um ein optimales Signal zu Rauschen-Verhältnis (S/N) zu erhalten.

Es ist bekannt, dass die Spin-Gitter-Relaxation durch verschiedene Mechanismen erfolgen kann [136]. Die Anteile der verschiedenen Mechanismen sind abhängig von der elektronischen Umgebung und den Bindungspartnern des Kerns. Da die Relaxationsraten $(T1)^{-1}$ additiv sind, lässt sich die Gesamtrate nach folgender Gleichung (4) ausdrücken:

$$\frac{1}{T_1^{\text{exp}}} = \frac{1}{T_1^e} + \frac{1}{T_1^{\text{DD}}} + \frac{1}{T_1^{\text{SR}}} + \frac{1}{T_1^{\text{CSA}}} + \frac{1}{T_1^{\text{SC}}} \quad (4)^{1)}$$

Die möglichen Mechanismen, die die Relaxation der ^{13}C -Kerne in den drei (Butadien)metalltricarbonyl-Komplexen bewirken können, werden im folgenden diskutiert. Die T_1 -Werte der Butadien-Einheit werden getrennt besprochen. Es wurde versucht, die unerwünschte, sehr wirksame Elektron-Kern-Relaxation $(T_1^e)^{-1}$, die proportional der Konzentration paramagnetischer Teilchen ist, durch geeignete experimentelle Vorbereitung der Messlösung zu eliminieren (s. Kapitel 4.2.4). Der Anteil der Dipol-Dipol-Relaxation $(T_1^{\text{DD}})^{-1}$ kann durch NOE-Messungen bestimmt werden. Die übrigen Relaxationsmechanismen sind vor allem für die Relaxation der Carbonyl-C-Atome von Bedeutung, weil diese - im Gegensatz zu den protonentragenden Butadien-C-Atomen - nur zu einem geringen Teil Dipol-Dipol-relaxiert werden.

4.2.2 T_1 - und NOE-Werte des Butadien-Liganden

Sowohl bei 294.5 K, wie bei 231.5 K kann aufgrund der NOE-Bestimmungen geschlossen werden, dass bei den protonentragenden C-Atomen des Butadien-Liganden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung die wirksamste Relaxation erreicht (85-100%) wird. Die Verminderung der T_1 -Werte bei einer Temperatursenkung um 63°C beweist ebenfalls den dominanten DD-Relaxationsmechanismus, da T_1^{DD} über die Korrelationszeit temperaturabhängig ist (Glg. (5) und (6)).

$$\frac{1}{T_1^{\text{DD}}} = \hbar^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 r_{\text{C,H}}^{-6} \tau_{\text{C}}^{-1} \quad (5) \quad \text{und} \quad \tau_{\text{C}} = \tau_{\text{C}}^0 \cdot e^{E_a/kT} \quad (6)$$

[134]

¹⁾ Die Abkürzungen haben die in Lehrbüchern [134] gebräuchlichen Bedeutungen, s.a. im folgenden Text.

Tabelle 30. C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten T1 von (1,3-Butadien) (CO)₃M-Komplexen
(M = Fe, Ru, Os)

¹³ C-Kern	Temperatur [± 0.5 K]	M = Fe <u>3</u>	T1-Werte [s]	
			Ru <u>2</u>	Os <u>1</u>
C1, C4	294.5	3.43 ± 0.30 ¹⁾	3.14 ± 0.35	3.02 ± 0.3
	231.5	0.98 ± 0.10	0.98 ± 0.20	0.92 ± 0.2
C2, C3	294.5	5.43 ± 0.52	4.65 ± 0.47	4.34 ± 0.5
	231.5	1.49 ± 0.20	1.52 ± 0.20	1.43 ± 0.2
CO ²⁾	294.5	39.7 ± 2.0		
CO _{basal}	231.5		36.4 ± 3.0	37.5 ± 3.0
CO _{apikal}	231.5		36.2 ± 5.0	39.2 ± 5.0

¹⁾ s. experimenteller Teil.

²⁾ Carbonylgruppen im schnellen Austausch.

Die Abnahme der T1-Werte des Butadien-Liganden in der Reihe Fe → Ru → Os lässt sich durch die zunehmende Molekülmasse erklären. Bei schwereren Molekülen werden die Korrelationszeiten länger und deshalb die DD-Relaxation wirkungsvoller, d.h. $T1^{DD}$ kleiner.

Die Komplexe weisen zwar niedrige Symmetrie auf (C_s für tetragonal-pyramidale, C_1 für σ, π -Allyl-Struktur [2]), doch fehlt eine ausgeprägte Achse, um die eine Rotation bevorzugt erfolgen könnte, sodass die Moleküle sich annähernd isotrop bewegen. Die T1-Zeiten der protonenträgenden C-Atome solcher starrer Moleküle verhalten sich umgekehrt proportional zur Anzahl direkt gebundener H-Atome (N) [136a].

$$\frac{1}{T1} \sim N \quad (7)$$

Tabelle 31. Verhältnis der T1-Werte von C_t und C_c (aus Tabelle 30) $T1^c : T1^t = 2 : n$

Temperatur [K]	M =	n		
		Fe	Ru	Os
294.5		1.26	1.35	1.39
231.5		1.31	1.29	1.29

Es wird vor allem von den T1-Werten bei 231.5 K erwartet, dass ein Verhältnis von $T1^c/T1^t = 2:1$ gefunden wird, da die Carbonylrotation um etwa 2 Grössenordnungen langsamer ist als die Relaxationsrate $(T1)^{-1}$ (vgl. Tabelle 29) und somit das Molekül nach dem quadratisch-pyramidalen Modell starr ist. Die signifikante Abweichung könnte mit der postulierten raschen Racemisierung zusammenhängen. Durch die Flexi-

bilität des Butadien-Liganden im σ, π -Allyl-Bindungsmodell [2] sind die Korrelationszeiten von C_t und C_c verschieden, und NT1 ist keine Konstante mehr.

4.2.3 T1- und NOE-Werte der Carbonyl-C-Atome. Diskussion der Relaxationsmechanismen

Aus Messungen an Carbonyl-C-Atomen in organischen Molekülen ist bekannt, dass die T1-Werte sehr gross sind (CH_3C^*OOH : 41.1 s, $CH_3C^*OOCH_3$: 36.1 s) [136b]. Auch für die Relaxationszeiten der an ein Metall gebundenen Carbonylgruppen werden Werte gefunden, die in der gleichen Grössenordnung liegen. Bei der Interpretation der Resultate müssen folgende Unterschiede beachtet werden: Die Carbonylgruppen in den drei Komplexen sind je an ein anderes Zentralatom gebunden. Beim Ruthenium- und beim Osmium-Komplex ist die Carbonylrotation bei der Messtemperatur von 231.5 K im langsamen Austausch, während sich diejenige des Eisenkomplexes im Koaleszenzbereich befindet, und T1 kann deshalb nicht bestimmt werden. Bei Raumtemperatur hingegen befinden sich die Carbonylgruppen von 2 und 1 in der Nähe des Koaleszenzpunktes, diejenigen von 3 im schnellen Austausch. Für 3 resultiert also eine aus den T1-Werten der basalen und apikalen Stellungen gemittelte Relaxationszeit, die umgekehrt proportional ist zur effektiven Korrelationszeit τ_{eff} . τ_{eff} setzt sich zusammen aus dem Anteil für die interne Bewegung τ_{int} (Carbonylrotation) und dem Anteil für die gesamte Reorientierung des Moleküls τ_{gesamt} [137].

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_{gesamt}} \quad (8)$$

Tabelle 32. NOE-Faktoren η_C^1 der C-Kerne von (1,3-Butadien)(CO)₃M-Komplexen (M = Fe, Ru, Os)

¹³ C-Kern	Temperatur [± 0.5 K]	$\eta_C \pm 0.05$			
		M =	Fe	Ru	Os
C1,C4	294.5		2.01	1.90	1.96
	231.5		1.96	1.90	1.94
C2,C3	294.5		1.71	1.85	2.02
	231.5		2.03	2.05	2.04
CO ²	294.5		0.40		
CO _{basal}	231.5			0.50	0.26
CO _{apikal}	231.5			0.20	0.06

¹) Carbonylgruppen im schnellen Austausch.

²) Die maximal erreichbare Intensitätserhöhung ist durch (9) gegeben [138]

$$\eta_O = 0.5 (\gamma_H/\gamma_C) = 1.99 \quad (9)$$

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der protonentragenden C-Atome des Butadien-Liganden sind rein dipolar bestimmt. Bei den Carbonyl-C-Atomen tragen noch weitere Mechanismen zur Relaxation bei, da sie nicht direkt an einen häufigen Spin-1/2-Kern gebunden sind (Tabelle 33). Es wurden aber Overhauser-Faktoren bis zu 0.5 gemessen. Offenbar besteht eine geringe dipolare Wechselwirkung mit den Protonen des Butadien-Liganden. Aus Röntgenstrukturanalysen [26][139] wurden die minimalen $r(C_i, H_j)$ -Abstände berechnet und folgende Mittelwerte gefunden:

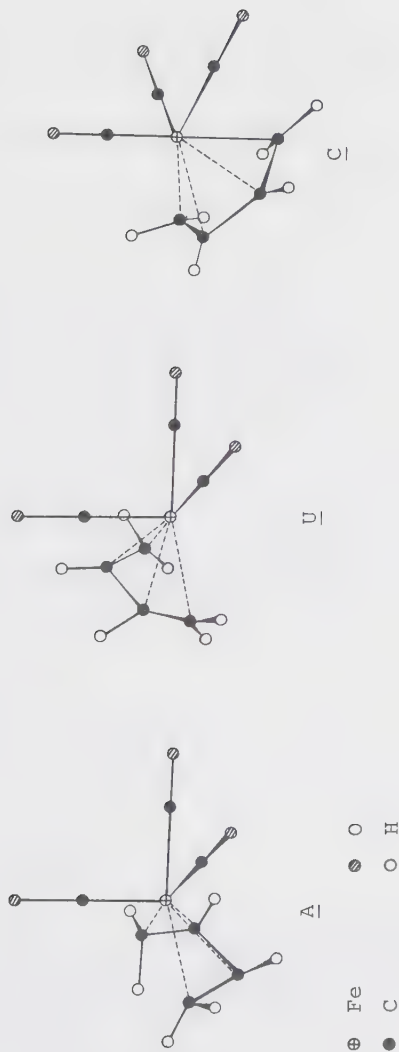
(Bezeichnung der Liganden nach der Lage in einer quadratischen Pyramide, Figur A)

CO _{apikal} ,	H1a	277 pm
CO _{basal} ,	H2c	290 pm
CO _{basal} ,	H1b	262 pm

Die andern C,H-Abstände sind alle grösser als 350 pm. Da der dipolare Anteil mit r^{+6} (Glg. (5)) abnimmt, scheinen die gefundenen NOE-Faktoren recht gross. Die Positionen der H-Atome aus Patterson-Synthesen der Röntgenstrukturanalysen sind aber ziemlich ungenau, sodass auch $r(C_i, H_j)$ mit wesentlichen Fehlern behaftet ist. Aus der Lit. [140] ist zudem bekannt, dass Protonen noch bei einer internuklearen Distanz von 250-300 pm auf nicht protonentragende C-Atome einen messbaren Einfluss haben können. Die Wechselwirkung der basalen C-Atome mit H1b ist wegen des geringen Abstandes etwas besser (der NOE etwas grösser) als diejenige von C_{apikal} mit H1a.

Durch das zunehmend stärkere Hinausdrehen von H1a aus der Ebene der Butadien-C-Atome in der Reihe Fe → Ru → Os wird der Abstand $r(CO_{apikal}, H1a)$ vergrössert. Dies könnte die Ursache des kleineren NOE-Faktors von 1 sein.

In Röntgenstrukturanalysen von (Dien)(CO)₃M-Komplexen wurde bisher immer diejenige Konformation gefunden, in welcher die beiden terminalen C-Atome gegen die Spitze der quadratischen Pyramide zeigten (Konformation A). Die Frage, ob in Lösung der Butadien-Ligand relativ zur ausgefrorenen Metalltricarbyloneinheit eine um die Metall-Butadien-Achse um 180° gedrehte Stellung einnimmt (Konformation U), kann verneint werden. Unter der Annahme gleicher Fe,C1- und Fe,C2-Abstände ist aus Abstandsmessungen an Molekülmodellen ersichtlich, dass CO_{apikal} durch die zwei nahen H2c-Atome (200 pm) einen wesentlich gröss-



Figur 9. Verschiedene räumliche Repräsentationen des (1,3-Butadien)tricarbonyleisen-Komplexes (3)

seren NOE zeigen sollten als die beiden CO_{basal} , deren einziges nächstes Proton H1b ca. 300 pm entfernt ist.

Die C,H-Abstände des asymmetrischen Bindungsmodelles (C) sind wenig verschieden von A und werden durch die rasche Racemisierung zu den Werten von A ausgemittelt. Im folgenden soll versucht werden, den Einfluss der andern Relaxationsmechanismen abzuschätzen.

Die Relaxation eines Kernes I durch eine skalare Kopplung J_{IS} mit einem Kern S (SC-Mechanismus) wird dann wirksam, wenn der gekoppelte Kern S sich entweder in raschem chemischem Austausch befindet (SC-Mechanismus 1. Art) oder ein schnell relaxierender Quadrupolkern ist (SC-Mechanismus 2. Art) und unter Erfüllung der "motional narrowing limit" die Frequenzen für I und S nahe beieinander liegen. Dominiierende skalare Relaxation macht sich in beiden Fällen durch Linienverbreiterungen bemerkbar [134][135]. Die natürliche Häufigkeit von Quadrupolkernen in den beiden Komplexen (Butadien)tricarbonylruthenium und (Butadien)tricarbonylosmium liegt bei 30% bzw. 16.1%, aber die Resonanzfrequenzen sind stark verschieden von derjenigen von ^{13}C (Tabelle 33), sodass ein skalarer Mechanismus ausser Betracht fällt.

Tabelle 33. Kerneigenschaften [141]

Kern	natürliches Vorkommen	I	NMR-Frequenz in MHz für 10 kG	El. Quadrupol- Moment Q
^1_1H	99.985	1/2	42.5759	-
^2_1H	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1	6.536	$+2.73 \cdot 10^{-3}$
$^{13}_6\text{C}$	1.108	1/2	10.7054	-
$^{79}_{35}\text{Br}$	50.54	3/2	10.667	+0.33
$^{57}_{26}\text{Fe}$	2.19	1/2	1.3758	-
$^{99}_{44}\text{Ru}$	12.72	5/2	1.44	
$^{101}_{44}\text{Ru}$	17.07	5/2	2.1	
$^{187}_{76}\text{Os}$	1.64	1/2	0.98059	-
$^{189}_{76}\text{Os}$	16.1	3/2	3.3034	+0.8

Es bleibt noch offen, die Anteile des CSA- und des SR-Mechanismus abzuschätzen.

Der Spin-Rotations-Mechanismus (SR) spielt normalerweise nur in kleinen, hochsymmetrischen Molekülen eine Rolle. Er wird mit steigender Temperatur wirksamer. Von den Carbonyl-C-Atomen wurden die T1-Werte nur je bei einer bestimmten Temperatur ermittelt, sodass ein Vergleich aufgrund der Temperaturabhängigkeit nicht möglich ist. Zudem dürften die gegenläufigen, ebenfalls temperaturabhängigen DD- und CSA-Mechanismen die Auswertung des Ergebnisses komplizieren.

Sicher kann der Mechanismus, der durch die Anisotropie der chemischen Verschiebungen zustande kommt (CSA) nicht vernachlässigt werden. Für isolierte C=C und C=O Doppelbindungen sind die Elektronenverteilungen bekannt und bewirken die anisotrope Abschirmung der C-Kerne [37]. Bei den Metallcarbonylen haben beide Bindungen des C-Atoms, sowohl diejenige zum Metall [1], als auch diejenige zum O-Atom, Doppelbindungscharakter, sodass sie ein lineares anisotrop abgeschirmtes M=C=O System bilden.

Der Beitrag des CSA-Mechanismus könnte wegen seiner Proportionalität zu H_O^2 (H_O : Magnetfeldstärke) durch Messung von T1 bei verschiedenen Feldstärken ermittelt werden. Aus technischen Gründen ist es nicht gelungen, die für eine Messung bei 25.2 MHz und 50.3 MHz identischen Bedingungen zu schaffen (s. exp. Teil 4.2.4), sodass der CSA-Anteil nicht bestimmt werden konnte.

4.2.4 Experimenteller Teil der Spin-Gitter-Relaxations- Messungen

Um die Relaxationsmessungen der drei Komplexe miteinander vergleichen zu können, wurde versucht, unter identischen Bedingungen zu messen. Folgende Faktoren müssen nach Levy [142] berücksichtigt werden: a) Proben-Geometrie, b) Proben-Zustand, c) Temperatur, d) Auflösung und Stabilität des Spektrometers und weitere instrumentspezifische Anforderungen.

a) Proben-Geometrie: In allen Fällen wurde die für den XL-100-12 minimale Lösungsmenge von 1 ml verwendet, um eine Diffusion der angeregten Moleküle aus dem Bereich der RF-Spule zu verhindern. Gegen den Gasraum wurde die Lösung abgedichtet mit dem von Jenny [2] beschriebenen schwimmenden Glasplug. Damit wird zusätzlich ein Austreten der flüchtigen Komplexe in den Gasraum verhindert, in dem eine sehr rasche SR-Relaxation erfolgen könnte.

b) Proben-Zustand: Die Konzentration der Lösungen wurde zwischen 1.5 und 2 M/l gewählt. Als Lösungsmittel wurde durch Alox (Woelm I, basisch) filtrierte N_2 -gesättigtes $CDCl_3$ verwendet, das auch bei 231.5 K noch wenig viskos ist. Paramagnetische, metallische Verunreinigungen wurden durch Filtration über Alox, Sauerstoff durch mindestens drei "freeze-pump-thaw-cycles" entfernt. Das Leervolumen oberhalb des Glasplugs wurde mit Argon gefüllt und dann das NMR-Röhrchen mit einer Teflon-Gummi-gedichteten SVL-Kappe verschlossen.

Um vergleichbare Relaxationsmessungen bei 50.3 MHz auszuführen, wurde versucht, die beim XL-200 für optimale Homogenität nötige Füllhöhe der Röhrchen (4 cm) zu umgehen, durch Verwendung der kugelförmigen, in die 10 mm Röhrchen eingepasste Mikrozeile (diese Anordnung wurde mit Erfolg

zur Messung der C,C-Kopplungskonstanten, Kapitel 3.3.2) verwendet. Der Versuch scheiterte an der Instabilität der Mikrozellen, die das mehrmalige Einfrieren-Evakuieren und Auftauen des Entgasungsprozesses nicht aushielten. Wegen der Flüchtigkeit der Komplexe empfiehlt es sich nicht, die Lösungen durch das sonst übliche längere Durchblasen von N₂ zu entgasen.

c) Temperatur: Auf -35°C durch ein Huber-Renggli Kühlgerät vorgekühlter Stickstoff umströmte den isolierten Kühlfinger eines Cryo-Cool Kühlgerätes und trat dann in die Probe ein, wo die Temperatur durch einen eingebauten Thermostaten geregelt wurde. N₂-Strom und Spinner-Frequenz wurden in allen Experimenten gleich gewählt, sodass Temperatur-Ablesungen an einem in CDCl₃ gesteckten Thermometer vor und nach der Messung nie mehr als 0.5°C variierten.

d) Spektrometer: Aus andern Messungen (Kapitel 2.1) ist ersichtlich, dass Auflösung und Stabilität des XL-100-12 Spektrometers über 24-48 Stunden gewährleistet sind. Es wurde ein T1-Programm für eine "Inversion,Recovery"-Pulssequenz (IRFT) verwendet, mit 10 τ-Werten, deren lange und kurze Werte alterniert wurden. Bei einer spektralen Weite von 2-3 kHz und 4 s Akquisitionszeit erfolgte die Fourier-Transformation mit 32 K Datenpunkten (gute Liniendefinition). Die Relaxationsmessungen der Carbonyl- und der Butadien-C-Atome wurden in verschiedenen Experimenten mit den den T1-Werten entsprechenden Pulsabständen PD > 3 T1 und andern Frequenz-Offsets gemessen, die NOE-Faktoren mit der üblichen Technik [134], unter Einschaltung eines PD > 7 T1.

Die Auswertung der Beziehung (10) erfolgte mit einem von Städeli [143] für den HP-67 geschriebenen Programm.

$$S_{\infty} - S_i = 2 S_{\infty} \cdot e^{-\frac{\tau_i}{T1}} \quad (10)$$

Die Signalintensität bei Gleichgewichtsmagnetisierung (S_{∞}) wurde mit dem ungefähren T1-Wert in einen 2-Parameter (T1, S_{∞}) "least squares fit" eingesetzt. Im weiteren wurden die Standardabweichungen und die empirische Streuung des Mittels (95% Vertrauensgrenze) [144] erhalten. Letztere sind ebenfalls in Tabelle 30 aufgeführt.

5. SYNTHESSEN

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff (spezial 99.999%) und unter Verwendung der von Jenny modifizierten Schlenk-technik [2] durchgeführt. Für die Synthese und Reinigung von empfindlichen Komplexen wurden die Lösungsmittel mit Alox (Woelm I, basisch) getrocknet und mit N_2 gesättigt. Wo es die Stabilität der Komplexe erlaubte, wurde nur mit N_2 -gesättigten Lösungsmitteln gearbeitet. Folgende Komplexe sind kommerziell erhältlich und wurden durch Chromatographie gereinigt und von paramagnetischen Verunreinigungen befreit: (1,3-Butadien)tricarbonyleisen (3), Tricarbonyl(pentadien)eisen (8), Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen (11), $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ (Strem Chemicals Inc.); Bis(Butadien)monocarbonyleisen (7) (Emser-Werke).

$Fe(CO)_5$, 1,3-trans-Pentadien, 1,3-Butadien, Acrolein, Acrylsäuremethylester, Allylbromid sind Handelsprodukte der Firma Fluka.

Viele Verbindungen wurden mir freundlicherweise von Dr. T. Jenny zur Verfügung gestellt. Sie waren vielfach unter Abänderung der Literaturvorschriften [2] synthetisiert worden: $Fe_2(CO)_9$, (α -Pyron) [145], (α -Pyron)(CO) $_3Fe$ (17) [146]; (Trimethylenmethan)(CO) $_3Fe$ (19) wurde durch Umsetzen von 2-Chlormethyl-3-chlorpropen (EGA-Chemie) mit $Fe_2(CO)_9$ dargestellt [47]; (Cyclopentadien)(CO) $_3Fe$ (13), (o-Chinodimethan)(CO) $_3Fe$ (14), (Tropon)(CO) $_3Fe$ (18), (Cycloheptatrien)(CO) $_6Fe_2$ (29).

Die vom (o-Chinodimethan)(CO) $_3Fe$ (14) aus abgeleiteten Komplexe [$Fe(\eta^4-C_8H_{10})(CO)_3$] (15) und [$Fe_2(\eta^3-C_8H_8)(CO)_6$] (24) stammen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Sarel, Jerusalem.

(η^3 -Allyl)(bromo)tricarbonylruthenium (22) wurde nach der Vorschrift von G. Sbrana et al. [50] dargestellt.

Die beiden Tetracarbonyleisen-Komplexe 5 und 26 wurden nach Literaturvorschrift [147] erhalten.

Für die Messung der C,C-Kopplungskonstanten wurden die drei Pentadien-Komplexe 8, 9 und 10 mit HPLC (Lichrosorb, Isooctan) gereinigt.

(η^4 -1,3-Butadien)tricarbonylosmium (1)

Die photochemische Reaktion von 1,3-Butadien mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ wurde in THF in einem evakuierten Pyrex-Bombenrohr ausgeführt. Das Rohr und die UV-Lampe (Philips HPK 125 W) wurden in ein Wasserbad von 80°C gebracht. Normalerweise wurde ein Ansatz von 200 mg Osmiumcarbonyl in 20 ml Lösungsmittel mit einem Ueberschuss an Butadien während 4 Stunden bestrahlt. Das Ende der Reaktion wurde durch das Verschwinden des festen Osmiumcarbonyls und der gelben Farbe angezeigt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels (20°/10 Torr) wurde das Oel chromatographiert (Kieselgel/Pentan) und ergab farblose Kristalle des Komplexes 1, Smp. 22°. Die Ausbeute bezogen auf Osmiumcarbonyl betrug 55%. IR(CCl_4): 2070 s, 1995 s, 1985 s (cm^{-1}). - MS. (70 eV): 330 (100, M^+), 302 (78, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 276 (90, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$), 274 (93, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 220 (17), 218 (47), 216 (53), 205 (47), 192 (17), 54 (40). Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{Os}$ (328.3), ber. C 25.61, H 1.84%, gef. C 25.91, H 1.92%.

Tricarbonyl(η^4 -1,3-Pentadien)osmium (10)

Die Synthese erfolgte aus den Edukten 1,3-trans-Pentadien und $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ unter den gleichen Bedingungen wie diejenige von 1. 10 wurde als farbloses Oel in gleichen Ausbeuten wie 1 erhalten. MS. (70 eV): 344 (36, M^+), 316 (48, $\text{M}^+ - \text{CO}$),

288 (23, M^+-2CO), 286 (96), 260 (5, M^+-3CO), 258 (90), 256 (100), 192 (89), 68 (11).

NMR-Daten s. Kapitel 2.1.2a.

(η^4 -1,3-Butadien)tricarbonylruthenium (2)

Die im Rahmen meiner Diplomarbeit [17] und unter Lit. Ref. [3] beschriebene zweistufige Synthese wurde zu einer einstufigen vereinfacht. Die Edukte Rutheniumcarbonyl, ($Ru_3(CO)_{12}$), Ueberschuss 1,3-Butadien und das Lösungsmittel Benzol wurden in ein Bombenrohr gegeben, welches evakuiert (0.001 Torr) und abgeschmolzen wurde. Das Bombenrohr wurde während 4 Stunden bei 150° belassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie beschrieben [3][17]. Die Ausbeute konnte so von 35% auf 55% verbessert werden.

Tricarbonyl(η^4 -1,3-pentadien)ruthenium (9)

9 wurde auf die gleiche Art und Weise wie 2 erhalten aus 1,3-Pentadien und $Ru_3(CO)_{12}$. Elementaranalyse: $C_8H_8O_3Ru$ (253.2), ber. C 37.95, H 3.18%, gef. C 38.2, H 3.31%.

Tricarbonyl(η^4 -2-methoxy-1,3-butadien)eisen (16)

8.4 ml (100 mMol) Methylvinylketon wurde mit 15 ml (140 mMol) Ameisensäureorthomethylester und einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure in 20 ml Methanol über Nacht bei 0° stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde dann über desaktiviertes Alox filtriert und anschliessend nach Zugabe von wenig Kieselgel über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die Fraktion (15 ml) bei $75^\circ C$ enthielt ca. 25% Methoxybutadien (45 mMol) und wurde ohne weitere Reinigung zur Komplexierung eingesetzt.

Zur Methoxybutadien-Lösung wurden 20 ml Ether und 5 ml (40 mMol) $Fe(CO)_5$ gegeben und die Lösung während 2 Stunden bestrahlt (HPK 125). Die gebildeten Eisencarbonyle $Fe_2(CO)_9$

und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurden durch Filtration über 3 cm Alox (Säulendurchmesser 2 cm) entfernt. Die weitere Reinigung des Komplexes erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte 1.9 g (18.5 mmol = 19%) des gelben, öligen (2-Methoxybutadien)tricarboxylen-Komplexes ausgewogen werden. (Die Identifikation erfolgte NMR-spektroskopisch, s. Kapitel 2.1.2c.)

Es sind nur sehr wenige, schlecht charakterisierte (η^2 -Alken)tetracarbonylruthenium-Komplexe bekannt [82] [148]. Der Grund mag darin liegen, dass diese Komplexe bei Raumtemperatur in Lösung extrem instabil sind. (Halbwertszeit ca. 30 Minuten) und auch als Festkörper bei -30° nur unter CO-Atmosphäre einige Wochen haltbar sind. Die Synthesen erfolgten nach Hinweisen aus der Literatur [82] [148] und werden hier detailliert beschrieben.

(η^2 -Acrolein)tetracarbonylruthenium (25)

Zu 200 mg (0.3 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 10 ml Pentan in einem SVL-Schlenkrohr wurde 1 ml Acrolein kondensiert. Durch das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten CO geblasen und das gut verschlossene Gefäß unter Rühren (Magnetrührer) während 1 1/2 bis 2 Stunden bestrahlt (Philips HPK 125 W). Die Reaktionslösung verlor bereits nach wenigen Minuten die gelborange Farbe des gelösten $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ durch Umwandlung in das farblose $\text{Ru}(\text{CO})_5$ [148]. Das Reaktionsprodukt wurde sehr schnell durch wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum (0.005 Torr, 0°) abgezogen. Ein farbloser Festkörper blieb zurück, und die anschließende Aufnahme eines NMR-Spektrums zeigte, dass der Komplex beinahe ohne Verunreinigungen (2%) vorlag. Schon nach der wenige Minuten dauernden Messung (EM-390, 28°)

hatte sich ein Niederschlag im NMR-Röhrchen gebildet und die Lösung war orange geworden. Schwerlöslichkeit und Farbe lassen vermuten, dass aus dem mononuklearen Komplex eine Cluster-Verbindung gebildet worden war. Die Aufbewahrung des Komplexes 25 erfolgte unter CO-Atmosphäre bei -30° . Ausbeute: 50 mg = 21% rel. Ru. Die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch (Kapitel 2.3).

(η^2 -Acrylsäuremethylester)tetracarbonylruthenium (27)

Die Synthese erfolgte nach der für Komplex 25 beschriebenen Methode. (Charakterisierung s. Kapitel 2.3).

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Bachmann, Dissertation, Universität Zürich, 1977.
- [2] T.A. Jenny, Dissertation, Universität Zürich, 1980.
- [3] S. Ruh und W. von Philipsborn, J. organomet. Chemistry 127, C59 (1977).
- [4] S. Zobl-Ruh und W. von Philipsborn, Helv. 63, 773 (1980).
- [5] F.J. Weigert und J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 94, 6021 (1972).
- [6] H. Günther und W. Herrig, Chem. Ber. 106, 3938 (1973).
- [7] s.a. Kapitel 5. Synthesen.
- [8] F.A. Cotton, J. Amer. chem. Soc. 90, 6230 (1968).
- [9] C.A. Tollman, Chem. Soc. Rev. 1, 337 (1972).
- [10] B.F. Hallam und P.L. Pauson, J. chem. Soc. (1958) 642; M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. (1959) 3753.
- [11] R.P. Ferrari und G.A. Vaglio, J. organomet. Chemistry 182, 245 (1979).
- [12] E.G. Bryan, A.L. Burrows, B.F.G. Johnson, J. Lewis und G.M. Schiavon, J. organomet. Chemistry 129, C19 (1977).
- [13] M.I. Bruce, M. Cooke, M. Green und D.J. Westlake, J. chem. Soc. A, (1969) 987.
- [14] M. Cooke, R.J. Goodfellow, M. Green und J.P. Maher, Chem. Commun. (1970) 565.
- [15] E.O. Fischer, K. Bittler und H.P. Fritz, Z. Naturforsch. (1963) 83; R.P. Dodge, O.S. Mills und V. Schomaker, Proc. chem. Soc. (1963) 380.
- [16] F.A. Cotton, A.J. Deeming, P.L. Josty, S.S. Ullah, A.J.P. Domingos, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 93, 4624 (1971).
- [17] S. Ruh, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1976.

- [18] K. Bachmann und W. von Philipsborn, Org. magn. Res. 8, 648 (1976).
- [19] J. Evans und J.R. Norton, Inorg. Chem. 13, 3042 (1974).
- [20] O.A. Gansow, B.Y. Kimura, G.R. Dobson und R.A. Brown, J. Amer. chem. Soc. 93, 5922 (1971); L.J. Todd und J.R. Wilkinson, J. organomet. Chemistry 77, 1 (1974).
- [21] L.J. Todd, J.R. Wilkinson, J.P. Hickey, D.L. Beach und K.W. Barnett, J. organomet. Chemistry 154, 151 (1978).
- [22] O.A. Gansow und W.D. Vernon, Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, Wiley, Interscience Vol. 2, 1976.
- [23] D.A. Brown, J.P. Chester, N.J. Fitzpatrick und I.J. King, Inorg. Chem. 16, 2497 (1977).
- [24] G. Becher, W. Lüttke und G. Schruppf, Angew. Chemie 85, 357 (1973).
- [25] R.A. Bernheim und B.J. Lavery, J. chem. Physics 42, 1464 (1965); H.J. Bernstein und N. Sheppard, J. chem. Physics 37, 3012 (1962).
- [26] A. Immirzi, J. organomet. Chemistry 76, 65 (1974).
- [27] K. Jankowski, Org. magn. Res. 10, 50 (1977).
- [28] M. Tachikawa, J.R. Shapley, R.C. Haltiwanger und C.G. Pierpont, J. Amer. chem. Soc. 98, 4651 (1976); C.G. Pierpont, Inorg. Chem. 17, 1976 (1978).
- [29] F.A. Cotton und R. Eiss, J. Amer. chem. Soc. 91, 6593 (1969); K.W. Muir und R. Walker, Chem. Commun. (1975) 698.
- [30] A.J. Pearson, Austral. J. Chem. 29, 1679 (1976).
- [31] J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York (1972).
- [32] R.K. Kochhar und R. Pettit, J. organomet. Chemistry 6, 272 (1966).
- [33] U. Steiner, H.-J. Hansen, K. Bachmann und W. von Philipsborn, Helv. 60, 643 (1977).
- [34] A.J. Pearson, Austral. J. Chem. 30, 407 (1977).
- [35] J.A. Pople, J. chem. Physics 42, 1339 (1964).

- [36] A.A. Chalmers und K.G.R. Pachler, Can. J. Chem. 53, 1980 (1975).
- [37] H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme (1973).
- [38] U.Ch. Vögeli, Dissertation, Universität Zürich, 1978.
- [39] D.F. Hunt, G.C. Farrant und G.T. Rodeheaver, J. organomet. Chemistry 38, 349 (1972).
- [40] B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle und J.R. Norton, J.C.S. Dalton (1974) 1253.
- [41] T. Jenny, W. von Philipsborn, J. Kronenbitter und A. Schwenk, J. organomet. Chemistry 205, 211 (1981).
- [42] A.A. Bothner-By und S.M. Castellano in D.F. Detar (Ed.), Computer Programms for Chemistry, Vol. 1, Benjamin New York.
- [43] C. Krüger und Y. Tsay, J. organomet. Chemistry 33, 59 (1971).
- [44] I.W. Bassi und R. Scordamaglia, J. organomet. Chemistry 37, 353 (1972).
- [45] O.S. Mills und G. Robinson, Proc. chem. Soc. (1960) 421.
- [46] K. Ehrlich und G.F. Emerson, J. Amer. chem. Soc. 94, 2464 (1972).
- [47] E.S. Magyar und C.P. Lillya, J. organomet. Chemistry 116, 99 (1976).
- [48] J.W. Koepke, W.L. Jolly, G.M. Bancroft, P.^O.Å. Malmquist und K. Siegbahn, Inorg. Chem. 16, 2659 (1977).
- [49] A.N. Nesmeyanov, Yu.A. Ustynyuk, I.I. Kritskaya und G.A. Shchembelov, J. organomet. Chemistry 14, 395 (1968).
- [50] G. Sbrana, G. Braca, F. Piacenti und P. Pino, J. organomet. Chemistry 13, 240 (1968).
- [51] R. Benn und G. Schroth, Org. magn. Res. 14, 435 (1980).
- [52] A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybinskaya, L.V. Rybin, N.T. Gubenko, N.G. Bokii, A.S. Batsanov und Yu.T. Struchkov, J. organomet. Chemistry 149, 177 (1978).

- [53] F.A. Cotton, B.G. DeBoer und T.J. Marks, J. Amer. chem. Soc. 93, 5069 (1971).
- [54] J.A.S. Howell, J. Lewis, T.W. Matheson und D.R. Russell, J. organomet. Chemistry 99, C55 (1975).
- [55] F.A. Cotton, M.D. LaPrade, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 93, 4626 (1971).
- [56] J.A. Kaduk, A.T. Poulos und J.A. Ibers, J. organomet. Chemistry 127, 245 (1977).
- [57] H.L. Clarke, J. organomet. Chemistry 80, 369 (1974).
- [58] M.W. Schoonover, C.P. Kubiak und R. Eisenberg, Inorg. Chem. 17, 3050 (1978).
- [59] S.F.A. Kettle und R. Mason, J. organomet. Chemistry 5, 573 (1966); P.W.N.M. van Leuwen und A.P. Praat, J. organomet. Chemistry 21, 501 (1970); M.-M. Rohner, J. Demuyne und A. Veillard, Theor. chim. Acta 36, 93 (1974).
- [60] M. Cooke, R.J. Goodfellow, M. Green und G. Parker, J. chem. Soc. A (1971) 16.
- [61] J. Powell und B.L. Shaw, J. chem. Soc. A (1968) 159.
- [62] R.W. Fish, W.P. Giering, D. Marten und M. Rosenblum, J. organomet. Chemistry 105, 101 (1976).
- [63] R. Victor und R. Ben-Shoshan, J. organomet. Chemistry 80, C1 (1974).
- [64] A. Bond, M. Green, B. Lewis und S.F.W. Lowrie, Chem. Commun. (1971) 1230; M. Green, B. Lewis, J.J. Daly und F. Sanz, J.C.S. Dalton (1975) 1118.
- [65] F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich und C. Krüger, J. organomet. Chemistry 118, 79 (1976).
- [66] J.W. Faller und M.A. Adams, J. organomet. Chemistry 170, 71 (1979).
- [67] T.A. Albright, R. Hoffmann, J.C. Thibeault und D.L. Thorn, J. Amer. chem. Soc. 101, 3801 (1979).
- [68] U. Behrens, J. organomet. Chemistry 107, 103 (1976).
- [69] A.R. Luxmoore und M.R. Truter, Acta crystallogr. 15, 1117 (1962).

- [70] B.M. Chisnall, M. Green, R.P. Hughes und A.J. Welch, J.C.S. Dalton (1976) 1899.
- [71] A.N. Nesmeyanov, T.N. Sal'nikova, Yu.T. Struchkov, V.G. Andrianov, A.A. Pogrebnyak, L.V. Rybin und M.I. Rybinskaya, J. organomet. Chemistry 117, C16 (1976).
- [72] F.A. Cotton und P. Lahuerta, Inorg. Chem. 14, 116 (1975).
- [73] S. Sorriso und G. Cardaci, J.C.S. Dalton (1975) 1041.
- [74] F.-W. Grevels, D. Schulz und E. Koerner von Gustorf, Angew. Chemie 86, 558 (1974).
- [75] R. Aumann, H. Auerbeck und C. Krüger, Chem. Ber. 108, 3336 (1975).
- [76] A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, Yu.A. Belousov, V.N. Babin und N.S. Kochetkova, J. organomet. Chemistry 137, 207 (1977).
- [77] J.H. Eekhof, H. Hogeveen, R.M. Kellogg und E.P. Schudde, J. organomet. Chemistry 105, C35 (1976).
- [78] F.H. Herbststein und M.G. Reisner, Acta crystallogr. B33, 3304 (1977).
- [79] W. Brügel, Handbook of NMR Spectral Parameters, Heyden 1979.
- [80] R.M. Lynden-Bell und N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. A 269, 385 (1962).
- [81] G.E. Maciel, J. phys. Chemistry 69, 1947 (1965).
- [82] L. Kruczynski, J.L. Martin und J. Takats, J. organomet. Chemistry 80, C9 (1974).
- [83] T. Jenny, persönliche Mitteilung.
- [84] C.W.F. Kort und M.J.A. DeBie, persönliche Mitteilung.
- [85] G.A. Gray, Varian Notes 9-2 (1979).
- [86] D.M. Graham und C.E. Holloway, Can. J. Chem. 41, 2114 (1963).
- [87] K. Frei und H.J. Bernstein, J. chem. Physics 38, 1216 (1963).

- [88] P.S. Nielsen, R.S. Hansen und H.J. Jakobsen, J. organomet. Chemistry 114, 145 (1976).
- [89] S. Berger und K.P. Zeller, J.C.S. Chem. Commun. (1975) 423.
- [90] S. Berger und K.P. Zeller, Org. magn. Res. 11, 303 (1978).
- [91] A. Bax, R. Freeman und St.P. Kempell, J. Amer. chem. Soc. 102, 4849 (1980).
- [92] M. Pomerantz, R. Fink und G.A. Gray, J. Amer. chem. Soc. 98, 291 (1976).
- [93] H. Finkelmeier und W. Lüttke, J. Amer. chem. Soc. 100, 6261 (1978).
- [94] H. Egli und W. von Philipsborn, Tetrahedron Lett. (1979) 4265.
- [95] P. Diehl, H. Bösigler und J. Jokisaari, Org. magn. Res. 12, 282 (1979).
- [96] V.J. Bartuska und G.E. Maciel, J. magn. Res. 7, 36 (1972).
- [97] V. Wray, L. Ernst, T. Lund und H.J. Jakobsen, J. magn. Res. 40, 55 (1980).
- [98] P. Canham, L.C. Vining, A.G. McInnes, J.A. Walter und J.L.C. Wright, J.C.S. Chem. Commun. (1976) 319.
- [99] K.G.R. Pachler, P.S. Steyn, R. Vleggaar und P.L. Wesels, J.C.S. Perkin I (1976) 1182.
- [100] S.D. Ittel und C.A. Tolman, J. organomet. Chemistry 172, C47 (1979).
- [101] D.L. Williams-Smith, L.R. Wolf und P.S. Skell, J. Amer. chem. Soc. 94, 4042 (1972).
- [102] R.P. Dodge, J. Amer. chem. Soc. 86, 5429 (1964).
- [103] P.L. Pauson und K.H. Todd, Chem. Commun. (1970) 2315.
- [104] E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. 95, 1179 (1962).
- [105] F.A. Cotton, V.W. Day, B.A. Frenz, K.I. Hardcastle und J.M. Troup, J. Amer. chem. Soc. 95, 4522 (1973).
- [106] F.A. Cotton und J.M. Troup, J. organomet. Chemistry 77, 369 (1974).

- [107] A. Gieren und W. Hoppe, Acta crystallogr. B28, 2766 (1972).
- [108] J.A.D. Jeffreys und Ch. Metters, J.C.S. Dalton (1977) 729.
- [109] B. Dickens und W.N. Lipscomb, J. chem. Physics 37, 2084 (1962).
- [110] G. Deganello, Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins, Academic Press 1979.
- [111] R.P. Houghthon, Metal Complexes in Organic Chemistry, Cambridge University Press 1979.
- [112] Th. Whitesides und J.P. Neilan, J. Amer. chem. Soc. 98, 63 (1976).
- [113] A. Almenningen, A. Haaland und K. Wahl, Acta chem. Scand. 23, 1145 (1969).
- [114] M. Elian und R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 1058 (1975).
- [115] J.M. Savariault und J.-F. Labarre, Inorg. Chim. Acta 19, L53 (1976).
- [116] Th.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 99, 7546 (1977).
- [117] M.R. Churchill und K. Gold, Chem. Commun. (1968) 693; M.R. Churchill und K. Gold, Inorg. Chem. 8, 401 (1969).
- [118] A.N. Nesmeyanov, L.A. Fedorov, N.P. Avakyan, P.V. Petrovskii, E.I. Fedin, E.V. Arshavskaya und I.I. Kritskaya, J. organomet. Chemistry 101, 121 (1975).
- [119] A. Nakamura und N. Hagihara, J. organomet. Chemistry 3, 480 (1965).
- [120] F.A. Cotton, B.G. DeBoer und T.J. Marks, J. Amer. chem. Soc. 93, 5069 (1971).
- [121] H.D. Murdoch und E. Weiss, Helv. 46, 1588 (1963).
- [122] B.F.G. Johnson, J. Lewis und M.V. Twigg, J. organomet. Chemistry 67, C75 (1974).
- [123] M.I. Davis und C.S. Speed, J. organomet. Chemistry 21, 401 (1970).
- [124] G.A. Gray, G.E. Maciel und P.D. Ellis, J. magn. Res. 1, 407 (1969).

- [125] M.L. Martin, J.-J. Delpuech und G.J. Martin, Practical NMR-Spectroscopy, Heyden 1980; L.M. Jackman und S. Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press (1969).
- [126] P. Bigler, Universität Bern, persönliche Mitteilung.
- [127] G.C. Levy, Chem. Commun. (1972) 47.
- [128] a) L. Kruczynski, L.K.K. LiShingMan und J. Takats, J. Amer. chem. Soc. 96, 4006 (1974).
b) L. Kruczynski und J. Takats, Inorg. Chem. 15, 3140 (1976).
- [129] Th.H. Whitesides und R.A. Budnik, Inorg. Chem. 14, 664 (1975).
- [130] F.A. Cotton und B.E. Hanson, Israel J. Chem. 15, 165 (1976/77).
- [131] F.W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, J. Liebigs Ann. Chem. (1973) 1821.
- [132] P.W. Jolly und R. Mynott, Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press, Vol. 19 (1981).
- [133] H.W. Spiess, R. Grosescu und Y. Haeberlen, Chem. Physics 6, 226 (1974); G.C. Levy, Tetrahedron Lett. (1972) 3709; R.F. Jordan, E. Tsang und J.R. Norton, J. organomet. Chemistry 149, C53 (1978).
- [134] F.W. Wehrli und T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, Heyden 1976.
- [135] G.C. Levy, Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, Vol. 1, Wiley-Interscience 1974; G.C. Levy, J. chem. Physics 55, 189 (1971).
- [136] a) E. Breitmaier, K.-H. Spohn und St. Berger, Angew. Chemie 87, 152 (1975).
b) E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C-NMR-Spectroscopy, Methods and Applications, Verlag Chemie 1974.
- [137] K. Müllen und P.S. Pregosin, Fourier Transform NMR Techniques; A Practical Approach, Academic Press 1976.
- [138] K.F. Kuhlmann und D.M. Grant, J. Amer. chem. Soc. 90, 7355 (1968).

- [139] R. Eiss, Inorg. Chem. 9, 1650 (1970).
- [140] L.M. Jackman und J.C. Trewella, J. Amer. chem. Soc. 98, 5712 (1976).
- [141] "Handbook of Chemistry and Physics", 55th Ed., CRC Press Inc., 1975; J. Phys. Chem. Ref. Data 5, 845 (1976).
- [142] G.C. Levy und I.R. Peat, J. magn. Res. 18, 500 (1975).
- [143] W. Städeli, persönliche Mitteilung, modifiziert nach B.L. van der Waerden, "Mathematische Statistik", Springer Verlag 1971.
- [144] B.L. van der Waerden, Vorlesung für Naturwissenschaftler, Universität Zürich, 1970.
- [145] H.E. Zimmerman, G.L. Grunewald und R.M. Paudler, Org. Synth. 46, 101.
- [146] C.H. DePuy, R.L. Parton und T. Jones, J. Amer. chem. Soc. 99, 4070 (1977).
- [147] E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster und H.D. Murdoch, Helv. 46, 288 (1963).
- [148] B.F.G. Johnson, J. Lewis und M.V. Twigg, J. organomet. Chemistry 67, C75 (1974).

Dank

- Frl. E. Wolf danke ich für die sorgfältige Reinschrift dieser Arbeit.
- Meinem Kollegen Dr. T. Jenny möchte ich für die vielen Komplexe, die er mir zu Messungen überliess, und für manche Anregung ganz speziell danken.
- Den Glasbläsern Frl. J. Ulrich und Herrn B. Thüeler danke ich für die stets bereitwillige Ausführung der Spezialwünsche.
- Dank der Hilfe von Dr. P. Bigler konnten die neuesten Puls-Sequenz-Methoden eingeführt werden.
- Dr. R. Hollenstein danke ich für die gewissenhafte Durchsicht der Reinschrift.

Curriculum Vitae

Am 4. August 1949 wurde ich, Susanne Brigitte Zobl-Ruh, Bürgerin von Rüschlikon, in Zürich geboren. Von 1956 bis 1962 besuchte ich in Zürich und Thalwil die Primar- und Sekundarschule. Von 1965 bis 1969 durchlief ich das kantonale Unterseminar in Küsnacht. Im Wintersemester 1969/70 begann ich mit dem Chemie-Studium an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich. 1976 erwarb ich das Diplom als Naturwissenschaftlerin mit Hauptfach Chemie. Anschliessend entstand unter der Leitung von Prof. Dr. W. von Philipsborn die vorliegende Arbeit. 1980 erwarb ich das Diplom für das höhere Lehramt mit Chemie als Hauptfach. Von 1978 bis 1981 unterrichtete ich an Zürcher Gymnasien als Lehrbeauftragte für Chemie. Seit 1981 bin ich kantonale Assistentin am Organisch-chemischen Institut.

Während meiner Ausbildung besuchte ich Vorlesungen und Kurse bei folgenden Dozenten: R. Bachofen, E. Brun, A.S. Dreiding, C.H. Eugster, H. Fischer, A. Habich, H.-J. Hediger, W. Heinzelmann, M. Hesse, H. Keller, H. Labhart, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Oswald, W. von Philipsborn, H. Schmid, M. Viscontini, B.L. van der Waerden, G. Wagnière, F. Waldner, H. Wanner, H. Werner, O. Woodtli.

